

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-003901

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

J1036 U.S. PRO
10/034077
01/03/02

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3103555

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000007721

【提出日】 平成13年 1月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/035

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 井浜 三樹男

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 古澤 元一

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100058479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴江 武彦

 【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084618

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1 1 1) 面を主表面とする沃塩臭化銀平板粒子を含有し、その全投影面積の 7 0 % 以上が下記 (i) から (iv) を満たす粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下である六角形平板粒子

(ii) 六角形の少なくとも一つの頂点部に塩化銀含量が 5 モル % 以上 2 5 モル % 以下のエピタキシャル接合部を有する

(iii) 塩化銀含量が 0. 5 モル % 以上 6 モル % 以下

(iv) 沃化銀含量が 0. 5 モル % 以上 1 0 モル % 以下

【請求項 2】 (1 1 1) 面を主表面とする沃塩臭化銀平板粒子を含有し、粒子側面の (1 1 1) 面比率が 7 5 % 以上であり、全投影面積の 7 0 % 以上が下記 (i)、(ii')、(iii) 及び (iv) を満たす粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下である六角形平板粒子

(ii') 六角形の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合部を有する

(iii) 塩化銀含量が 0. 5 モル % 以上 6 モル % 以下

(iv) 沃化銀含量が 0. 5 モル % 以上 1 0 モル % 以下

【請求項 3】 支持体上に請求項 1 又は 2 のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。さらに詳しくは、特に高感度で現像進行の早いハロゲン化

銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高感度のハロゲン化銀写真感光材料を得るために平板状ハロゲン化銀粒子（以下、「平板粒子という。」）を用いることは一般に良く知られている。これら平板粒子の増感法としてエピタキシャル接合を用いた増感法が特開昭58-108526ならびに59-133540号に開示されている。さらに、厚みがより薄いまたは円相当径がより大きい平板粒子への適用について特開平8-69069、8-101472、8-101474、8-101475、8-171162、8-171163、8-101473、8-101476、9-211762、9-211763号、米国特許第5,612,176号、同第5,614,359号、同第5,629,144号、同第5,631,126号、同第5,691,127号、同5,726,007号に開示されている。しかしながら、塩化銀を主構成元素の一つとして用いるエピタキシャル増感方法は沃臭化銀を基本構成要素として組み立てられた撮影用感光材料においては基本的に不安定である。その理由は塩化銀の溶解度積が臭化銀および沃化銀の溶解度積よりも大きく、容易にハロゲン変換を受けることに起因する。そのためにエピタキシャル乳剤を用いた感光材料は現像進行速度、特に高濃度部のそれが遅いという欠点を有する。そのために、一般の撮影用感光感材への使用に対して汎用化できない。

【0003】

本発明者は従来のエピタキシャル乳剤ではエピタキシャル接合が熟成により崩れやすく、その程度がエピタキシャル部のハロゲン組成および／またはエピタキシャル接合を受けるホスト平板粒子の側面構造の影響をうけることに注目した。従来の塩化銀を用いるエピタキシャル乳剤においては、上述した特許に開示されているようにエピタキシャル接合部の塩化銀含量は28モル%よりも高い。またホスト平板粒子の側面構造の形成は銀塩水溶液と臭化物塩水溶液の添加によって行われている。この時沃化銀の導入は上述した特許に開示されているように予め調製した沃化銀リップマン乳剤を並行して添加して行っている。しかしながらこの方法では沃化銀乳剤粒子のサイズが大きいために溶解速度に制限がありホスト

平板粒子の側面構造を自由に制御できない。特開平 2 - 1 8 8 7 4 1 号には添加直前に調製した沃臭化銀微粒子乳剤のみを添加、溶解してホスト平板粒子を形成する方法が開示されている。しかしながら沃臭化銀微粒子乳剤の溶解は沃化銀含量の増加で著しく遅くなるために同様にホスト平板粒子の側面構造を自由に制御できない。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、エピタキシャル平板粒子の高感度化と現像進行の遅れの問題の解決を同時に満足させ、かぶりが低く高感度で、現像進行が早く階調が硬い、ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはエピタキシャル接合部の塩化銀含量を制御することによりエピタキシャル乳剤の不安定性を解決できること、ならびに添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加してホスト平板粒子を形成することにより平板粒子の側面構造が自由に制御できることを見出した。またこの方法を用いてエピタキシャル接合部を形成し、側面の (1 1 1) 面比率を増加させることによりエピタキシャル接合が平板粒子の頂点部に限定され、結果として現像速度が速くなることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

すなわち、上記目的は、下記 (1) ～ (1 5) の手段によって達成された。

【 0 0 0 7 】

(1) (1 1 1) 面を主表面とする沃塩臭化銀平板粒子を含有し、その全投影面積の 7 0 % 以上が下記 (i) から (iv) を満たす粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下である六角形平板粒子

(ii) 六角形の少なくとも一つの頂点部に塩化銀含量が 5 モル % 以上 2 5 モル

%以下のエピタキシャル接合部を有する

(iii) 塩化銀含量が0.5モル%以上6モル%以下

(iv) 沃化銀含量が0.5モル%以上10モル%以下。

【0008】

(2) (111)面を主表面とする沃塩臭化銀平板粒子を含有し、粒子側面の(111)面比率が75%以上であり、全投影面積の70%以上が下記(i)、(ii')、(iii)及び(iv)を満たす粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形平板粒子

(ii') 六角形の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合部を有する

(iii) 塩化銀含量が0.5モル%以上6モル%以下

(iv) 沃化銀含量が0.5モル%以上10モル%以下。

【0009】

(3) 前記のエピタキシャル接合部の塩化銀含量が5モル%以上25モル%以下であることを特徴とする(2)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】

(4) 前記のエピタキシャル接合部の塩化銀含量が10モル%以上20モル%以下であることを特徴とする(1)または(3)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0011】

(5) 前記のエピタキシャル接合部の沃化銀含量が1モル%以上10モル%以下であることを特徴とする(1)、(3)および(4)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0012】

(6) 前記の側面の(111)面比率が85%以上であることを特徴とする(2)または(3)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0013】

(7) 全投影面積の70%以上が下記要件(v)を満たす粒子で占められて

いることを特徴とする（１）ないし（６）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

（ｖ）円相当径 0.3 μ m 以上厚み 0.2 μ m 以下。

【0014】

（８）全粒子の円相当径の変動係数が 30% 以下であることを特徴とする（１）ないし（７）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0015】

（９）全投影面積の 70% 以上が前記の要件（ｉ）～（iv）；（ｉ）、（ii'）、（iii）及び（iv）；（ｉ）～（v）；もしくは（ｉ）、（ii'）、（iii）、（iv）及び（v）に加え、（vi）を満たすことを特徴とする（１）ないし（８）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

（vi）円相当径 0.5 μ m 以上 1.2 μ m 以下、厚み 0.1 μ m 以下。

【0016】

（１０）全投影面積の 70% 以上が前記の要件（ｉ）～（iv）；（ｉ）、（ii'）、（iii）及び（iv）；（ｉ）～（v）；（ｉ）、（ii'）、（iii）、（iv）及び（v）；（ｉ）～（vi）；（ｉ）、（ii'）、（iii）、（iv）、（v）及び（vi）に加え、（vii）を満たすことを特徴とする（１）ないし（９）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

（vii）エピタキシャル接合部以外には転位線が存在しない。

【0017】

（１１）添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加することによりホスト平板粒子を形成することを特徴とする（１）ないし（１０）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0018】

（１２）添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加することによりエピタキシャル部を形成することを特徴とする（５）ないし（１１）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0019】

（１３）前記の沃化銀微粒子乳剤の粒子サイズが 0.02 μ m 以下であるこ

とを特徴とする (1 1) または (1 2) に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 2 0】

(1 4) 前記の沃化銀微粒子乳剤の粒子サイズが 0. 0 1 μ m 以下であることを特徴とする (1 3) に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0 0 2 1】

(1 5) 支持体上に (1) ないし (1 4) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【0 0 2 2】

【発明の実施の態様】

以下に本発明のハロゲン化銀写真乳剤について説明する。

【0 0 2 3】

本発明で平板粒子とは 2 つの対向する平行な (1 1 1) 主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明において用いる平板粒子は 1 枚の双晶面あるいは 2 枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは (1 1 1) 面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの (1 1 1) 面のことをいう。

【0 0 2 4】

本発明においては好ましくは平板粒子の対向する (1 1 1) 主表面を連結する側面は全側面の 7 5 % 以上が (1 1 1) 面から構成されている。

【0 0 2 5】

ここで全側面の 7 5 % 以上が (1 1 1) 面から構成されとは、全側面の 2 5 % よりも低い比率で (1 1 1) 面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は (1 0 0) 面であるとして理解しうるが、それ以外の面、すなわち (1 1 0) 面や、より高指数の面である場合も含みうる。本発明においては全側面の 8 5 % 以上が (1 1 1) 面から構成されていると効果が顕著である。

【0 0 2 6】

全側面の 7 5 % 以上が (1 1 1) 面から構成されているか否かは、その平板粒子のシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から一次的な判断は可能である。通常側面の 7 5 % 以上が (1 1 1) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(1 1 1) 主表面に直接連結する 6 つの側面はた

がい違いに (1 1 1) 主表面に対して鋭角と、鈍角で接続する。一方、全側面の 70% 以下が (1 1 1) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(1 1 1) 主表面に直接連結する 6 つの側面は (1 1 1) 主表面に対してすべて鈍角で接続する。シャドーイングを 50° 以下の角度でかけることにより主表面に対する側面の鈍角と鋭角の判断ができる。好ましくは 30° 以下 10° 以上の角度でシャドーイングすることにより鈍角と鋭角の判断は容易となる。

【0027】

正確に、(1 1 1) 面と (1 0 0) 面の比率を求める方法として増感色素の吸着を用いた方法が有効である。日本化学会誌、1984、6 巻、ページ 942～947 に記載されている手法を用いて (1 1 1) 面と (1 0 0) 面の比率を定量的に求めることができる。該比率と後述する平板粒子の円相当径と厚みを用いて全側面における (1 1 1) 面の比率を計算して求めることができる。この場合、平板粒子は該円相当径と厚みを用いて円柱であると仮定する。この仮定によって総表面積に対する側面の比率を求めることができる。前述の増感色素の吸着を用いて求めた (1 0 0) 面の比率を上記の側面の比率で割った値に 100 をかけた値が全側面における (1 0 0) 面の比率である。100 からその値をひけば本発明における粒子側面の (1 1 1) 面比率が求まることになる。

【0028】

本発明の乳剤は全粒子の投影面積の 70% 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が 2 ないし 1 である六角形の主表面を有する平板粒子である。好ましくは全粒子の投影面積の 90% 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が 2 ないし 1 である六角形の主表面を有する平板粒子である。より好ましくは全投影面積の 90% 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が 1.5 ないし 1 である六角形の主表面を有する平板粒子である。

【0029】

本発明の乳剤は好ましくは全粒子の円相当径の変動係数が 30% 以下である。本発明の乳剤は単分散性であることが好ましい。本発明において用いる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当径の変動係数は 30% 以下であることが好ましく

、より好ましくは25%以下、特に好ましくは20%以下である。ここで円相当径の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。

【0030】

平板粒子の円相当径は、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当径）を求める。厚みはエピタキシャル沈着のために単純にはレプリカの影（シャドー）の長さからは算出できない。しかしながらエピタキシャル沈着する前のレプリカの影の長さを測定することにより算出できる。もしくはエピタキシャル沈着後でも平板粒子を塗布した試料を切断しその断面の電子顕微鏡写真を撮影して容易にもとめることができる。

【0031】

本発明において用いる平板粒子は好ましくは全投影面積の70%以上が円相当径0.3 μm 以上で厚み0.2 μm 以下ある。より好ましくは全投影面積の70%以上が円相当径0.3 μm 以上1.2 μm 以下で厚み0.1 μm 以下である。特に好ましくは全投影面積の90%以上が円相当径0.3 μm 以上1.2 μm 以下で厚み0.1 μm 以下である。最も好ましくは全投影面積の90%以上が円相当径0.5 μm 以上1.2 μm 以下で厚み0.1 μm 以下である。円相当径が小さく厚みが薄いほど側面の（111）面比率の制御は困難となるために本発明の効果は著しく顕著になる。

【0032】

本発明において用いる平板粒子は沃塩臭化銀である。基本的にホスト平板粒子が沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀でありエピタキシャル接合部が塩化銀もしくは塩臭化銀もしくは沃塩臭化銀の組み合わせからなる。本発明の平板粒子の塩化銀含量は0.5モル%以上6モル%以下である。より好ましくは塩化銀含量は0.7モル%以上5モル%以下である。本発明の平板粒子の沃化銀含量は0.5モル%以上10モル%以下である。より好ましくは沃化銀含量は1モル%以上6モル%以下である。

【0033】

本発明においては好ましくは、全投影面積の70%以上が、全粒子の平均塩化銀含有率をCLモル%とした場合に塩化銀含有率が0.7ないし1.3CLの範囲内にあり、特に好ましくは0.8ないし1.2CLの範囲内にある。さらに、好ましくは全投影面積の70%以上が、全粒子の平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に沃化銀含有率が0.7ないし1.3Iの範囲内にあり、特に好ましくは0.8ないし1.2Iの範囲内にある。各々の粒子の塩化銀ならびに沃化銀含有率の測定には通常、EPMA法(Electro n Probe Micro Analyzer法)が有効である。乳剤粒子を互いに接触しないように分散させた試料を作成し、電子線を放射することにより放射されるX線を分析することにより、電子線を照射した極微小領域の元素分析を行うことができる。この時、測定は電子線による試料損傷を防ぐため低温に冷却して行うことが好ましい。

【0034】

本発明の乳剤は全投影面積の70%以上が六角形の主表面の六つの頂点部の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合部を有する平板粒子である。より好ましくは全投影面積の90%以上が六角形の主表面の六つの頂点部の少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合部を有する平板粒子である。ここで頂点部とは平板粒子を主表面から垂直方向に見た時に頂点に隣接する2辺の内、短い方の辺の長さの1/3を半径とする円内の部分を意味する。六角形平板粒子の頂点が丸みを帯びた六角形の場合は、各辺を延長して形成される仮想の六角形について、上記要件を満たすか否かを判断することができる。この頂点部に少なくとも一つエピタキシャル接合部を有する粒子が本発明のエピタキシャル乳剤である。エピタキシャル接合部は、六つの頂点部に各一つずつ合計六つであることが好ましい。通常は平板粒子の頂点部以外に平板粒子の主表面もしくは頂点部以外の辺上にエピタキシャル接合が形成される。本発明のエピタキシャル乳剤の判断は以下のようにおこなうことができる。平板粒子のレプリカによる電子顕微鏡写真から任意に100粒子以上を抽出し、少なくとも一つの頂点部にエピタキシャル接合を有する粒子、辺上もしくは頂点部を除く主表面上のみにエピタキシャル接合を有する粒子、ならびにエピタキシャル接合を有しない粒子の3つの分類にクラス分けする。頂点部に少なくとも一つのエピタキシャル接合を有する粒子が全投影

面積の 7 0 % 以上あれば本発明のエピタキシャル乳剤に相当する。より好ましくは全投影面積の 9 0 % 以上である。

【 0 0 3 5 】

エピタキシャル接合部は塩化銀または塩臭化銀または沃塩臭化銀である。好ましくはエピタキシャル接合部の塩化銀含量は 5 モル % 以上 2 5 モル % 以下である。さらに好ましくはエピタキシャル接合部の塩化銀含量は 1 0 モル % 以上 2 0 モル % 以下である。エピタキシャル接合部の沃化銀含量は 1 モル % 以上 1 0 モル % 以下が好ましい。これらの範囲に塩化銀含量、沃化銀含量を設定することによりエピタキシャル接合部が安定になり、本発明の効果を顕著に得ることができる。

【 0 0 3 6 】

本発明においてエピタキシャル接合部の塩化銀含量および沃化銀含量は以下の方法で測定できる。ハロゲン化銀写真感光材料中の平板ハロゲン化銀粒子は、感光材料を蛋白質分解酵素で処理し、遠心分離することにより取り出す。この粒子を再分散して支持膜を張った銅メッシュ上に載せる。この粒子のエピタキシャル接合部分を、分析電子顕微鏡を用いてスポット径を 2 n m 以下に絞った点分析を行って塩化銀含量および沃化銀含量を測定する。塩化銀含量および沃化銀含量は、検量線として含有量既知のハロゲン化銀粒子を同様に処理して A g 強度とハロゲン強度の比率をあらかじめ求めておくことにより求めることができる。分析電子顕微鏡の分析線源としては熱電子を用いたものよりも電子密度の高いフィールドエミッション型の電子銃が適しておりスポット径を 1 n m 以下に絞ることによりエピタキシャル接合部のハロゲン組成を容易に分析することができる。エピタキシャル接合部のハロゲン含量の粒子間変動係数が 3 0 % 以下の場合には通常 2 0 粒子について測定し平均してハロゲン含量を求める。エピタキシャル接合部のハロゲン含量の粒子間変動係数が 2 0 % 以下の場合には通常 1 0 粒子について測定し平均してハロゲン含量を求める。ハロゲン含量の粒子間変動係数は 2 0 % 以下が好ましい。エピタキシャル接合部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 0 . 5 モル % 以上 1 0 モル % 以下であることが好ましく、1 モル % 以上 5 モル % 以下が更に好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明において、全投影面積の70%以上がエピタキシャル接合部以外には転位線が存在しないことが好ましい。転位線はエピタキシャル沈着の優先的な沈着位を提供し本発明のエピタキシャル平板粒子の形成を阻害する。好ましくは全投影面積の70%以上が転位線がゼロである。この場合、エピタキシャル沈着した部位を除く。最も好ましくは全投影面積の90%以上が転位線がゼロである。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25 μ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0038】

以下に上述した本発明のエピタキシャル乳剤の具体的な調製法についてホスト平板粒子の調製とエピタキシャル接合部の調製の2つに分けて詳しく説明する。

【0039】

まず本発明のエピタキシャル乳剤の調製に必要なホスト平板粒子について詳述する。本発明のホスト平板粒子の粒子内沃化銀の分布については2重構造以上の多重構造粒子が好ましい。ここで沃化銀の分布について構造をもっているとは各構造間で沃化銀含量が0.5モル%以上、より好ましくは1モル%以上異なっていることを意味する。

【0040】

この沃化銀の分布についての構造は、基本的には粒子の調製工程の処方値から計算により求めることができる。各構造間での界面では沃化銀含有率の変化は急

激に変化する場合となだらかに変化する場合があり得る。これらの確認のためには、分析上の測定精度を考慮する必要があるが、前述した、E P M A 法が有効である。同手法により平板粒子を主表面に垂直方向から見た場合の粒子内沃化銀分布が解析できるが、同試料を固め、ミクロトームで超薄切片にカットした試料を用いることにより平板粒子の断面の粒子内沃化銀分布も解析することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明においてホスト平板粒子は最外殻の沃化銀含量が内殻の沃化銀含量よりも高い方が好ましい。最外殻は全銀量に対して好ましくは 1 モル % 以上 4 0 モル % 以下であって、その平均沃化銀含有率が 1 モル % 以上 3 0 モル % 以下である。ここで最外殻の比率とは最終粒子を得るのに使用した銀量に対する最外殻の調製に用いた銀量の比率を意味する。平均沃化銀含有率とは最外殻の調製に用いた銀量に対する最外殻の調製に用いた沃化銀量のモル比率の % を意味し、その分布については均一でも不均一でも良い。より好ましくは最外殻の比率は全銀量に対して 5 モル % 以上 2 0 モル % 以下であって、その平均沃化銀含有率が 5 モル % 以上 2 0 モル % 以下である。

【 0 0 4 2 】

ホスト平板粒子の調製は基本的には核形成、熟成ならびに成長の 3 工程の組み合わせよりなる。

核形成の工程においては米国特許第 4, 7 1 3, 3 2 0 号および同第 4, 9 4 2, 1 2 0 号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、米国特許第 4, 9 1 4, 0 1 4 号に記載の高 p B r で核形成を行うこと、特開平 2 - 2 2 2 9 4 0 号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる粒子の核形成工程においてきわめて有効である。本発明において特に好ましくは 2 0 ° C から 4 0 ° C の温度で低分子量の酸化処理ゼラチンの存在下で攪拌下、硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液と低分子量の酸化処理ゼラチンを一分以内に添加することである。この時、系の p B r は 2 以上が好ましく p H は 7 以下が好ましい。硝酸銀水溶液の濃度は 0. 6 モル / リットル以下の濃度が好ましい。以上の核形成法を用いることにより本発明のエピタキシャル乳剤の形成が容易になる。

【 0 0 4 3 】

熟成工程においては米国特許第 5, 2 5 4, 4 5 3 号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、米国特許第 5, 0 1 3, 6 4 1 号記載の高い pH でおこなうことは、本発明の平板粒子乳剤の熟成工程において用いることが可能である。米国特許第 5, 1 4 7, 7 7 1 号、同第 5, 1 4 7, 7 7 2 号、同第 5, 1 4 7, 7 7 3 号、同第 5, 1 7 1, 6 5 9 号、同第 5, 2 1 0, 0 1 3 号ならびに同第 5, 2 5 2, 4 5 3 号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を熟成工程もしくは後の成長工程で添加することが可能である。本発明においては熟成工程は好ましくは 6 0 °C 以上 8 0 °C 以下の温度で行われる。核形成直後または熟成途中に p B r は 2 以下に下げることが好ましい。また核形成直後から熟成終了時までに追加のゼラチンが好ましくは添加される。特に好ましいゼラチンはアミノ基が 9 5 % 以上コハク化またはトリメリット化に修飾されたものである。これらのゼラチンを用いることにより本発明のエピタキシャル乳剤の調製は容易になる。

【 0 0 4 4 】

本発明の成長工程においては米国特許第 4, 6 7 2, 0 2 7 号および同第 4, 6 9 3, 9 6 4 号に記載の硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液と沃化銀微粒子乳剤を同時に添加することが好ましく用いられる。沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは 1 0 0 % 沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第 4, 6 7 2, 0 2 6 号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物、さらに好ましくは β 体を用いられる。

【 0 0 4 5 】

沃化銀微粒子乳剤は米国特許第 5, 0 0 4, 6 7 9 号等に記載の添加する直前に形成したものでも良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでも良いが、本発明においては側面の (1 1 1) 面比率を容易に制御できるために好ましくは添加直前に形成したものが用いられる。ここで添加直前に調製するとは調製から添加までの時間が 1 0 分以内であることを意味する。好ましくは 1 分以内である。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第 4, 6 7 2, 0 2 6 号等に記載の方法で容易

に形成しうる。粒子形成時の pI 値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここで pI は系の I^- イオン濃度の逆数の対数である。温度、 pI 、 pH 、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に、特に制限はないが、粒子のサイズは $0.02 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.01 \mu m$ 以下が本発明の平板粒子の側面の (111) 面比率の制御に都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は 25% 以下が好ましい。特に 20% 以下の場合には、本発明の効果が著しい。

【0046】

ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。また粒子サイズが小さく不安定であるため基本的に熟成抑制剤の添加、凍結等の工夫が必要である。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが $0.01 \mu m$ 以下 $0.005 \mu m$ 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が 18% 以下である。

【0047】

上述した添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加するのに最も好ましく用いられるのは特開平 10-43570 号に記載の混合機を用いる方法である。

混合器とは、攪拌対象の水溶性銀塩と、水溶性ハロゲン塩を流入させる所定数の供給口と、攪拌処理を終えて生成したハロゲン化銀微粒子乳剤を排出する排出口とを備えた攪拌槽と；該攪拌槽内で攪拌羽根が回転駆動されることで該攪拌槽内の液体の攪拌状態を制御する攪拌手段とを備えた攪拌装置のことである。好ましくは、前記攪拌手段は、攪拌槽内で回転駆動される二以上の攪拌羽根により攪拌混合を行うものであり、かつ少なくとも二つの攪拌羽根は、攪拌槽内の相対向する位置に離間して配置されて互いに逆向きに回転駆動される。好ましくは、それぞれの攪拌羽根を、近接する槽壁の外側に配置された外部磁石と磁気カップリ

ングさせることによって、槽壁を貫通する軸を持たない構造を構成する。各攪拌羽は、それぞれの外部磁石を槽外に配備されたモータで回転駆動することにより回転される。該磁気カップリングで攪拌羽根に結合される外部磁石の一方には、N極端面とS極端面とが、その回転中心軸線に対して平行で且つ該回転中心軸を挟んで重なるように配置された両面2極型磁石を使用する。他方の外部磁石には、N極面とS極面とが前記回転中心軸線に直交する平面上で前記回転中心軸に対して対称位置に並ぶ左右2局型磁石を使用する。

【0048】

図1に本発明に関わる混合容器（攪拌装置）の一実施形態を示す。

攪拌槽18は、上下方向に中心軸を向けた槽本体19と、該槽本体19の上下の開口端を塞ぐ槽壁となるシールプレート20とで構成される。攪拌羽根21、22は攪拌槽18内の相対向する上下端に離間して配置されて、互いに逆向きに回転駆動される。各攪拌羽根21、22は、それぞれの攪拌羽根21、22が近接する槽壁の外側に配置された外部磁石26と磁気カップリングを構成している。すなわち、各攪拌羽根21、22は磁力でそれぞれの外部磁石26に連結されており、各外部磁石26を独立したモータ28、29で回転駆動することによって、互いに逆向きに回転駆動される。

【0049】

攪拌槽18は、攪拌される銀塩水溶液、ハロゲン塩水溶液、および必要に応じてコロイド溶液を導入するための液供給口11、12、13と、攪拌処理を終えたハロゲン化銀微粒子乳剤を排出するための排出口16を備えている。銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液は攪拌羽根に向けて添加することが好ましく、液供給口11、12の角度はできるだけ離れていることが好ましい。即ち、60°よりも90°の方が好ましく、180°がより好ましい。

【0050】

以下に沃化銀微粒子乳剤の調製方法を説明する。具体的には、(a)攪拌回転数、(b)滞在時間、(c)添加法及び保護コロイド種、(d)添加液温度、(e)添加液濃度、(f)電位について詳しく説明する。

【0051】

(a) 攪拌回転数

該混合器内で相対向する攪拌羽根を駆動する際、その回転数は、好ましくは 1 0 0 0 r p m ~ 8 0 0 0 r p m、より好ましくは 3 0 0 0 r p m ~ 8 0 0 0 r p m、最も好ましくは 4 0 0 0 r p m ~ 8 0 0 0 r p m である。8 0 0 0 r p m を超えると、攪拌羽根の遠心力が強くなりすぎて、添加口への逆流が生じはじめるので好ましくない。また、逆向きに回転する攪拌羽根は同じ回転数でも良く、異なった回転数でも良い。

【 0 0 5 2 】

(b) 滞在時間

混合器に導入される添加液の滞在時間 t は、下記によって表される。

$$t = 60V / (a + b + c)$$

t : 滞在時間 (秒)

V : 混合器の混合空間の体積 (ミリリットル (mL))

a : 銀塩溶液の添加流速 (mL/分)

b : ハライド塩溶液の添加流速 (mL/分)

c : 保護コロイド溶液の添加流速 (mL/分)。

【 0 0 5 3 】

滞在時間 t は好ましくは 0.1 秒 ~ 5 秒であり、より好ましくは 0.1 秒 ~ 1 秒であり、最も好ましくは 0.1 秒 ~ 0.5 秒である。滞在時間 t が 5 秒を越えると、混合器内でいったん生成したハロゲン化銀微粒子が成長を起こしてより大きなサイズになり、かつそのサイズ分布が広がるため、好ましくない。また、0.1 秒未満では、添加液が未反応なまま混合器の外に放出されるため好ましくない。

【 0 0 5 4 】

(c) 添加法及び保護コロイド種混合器に保護コロイド水溶液を添加するが、下記のような添加法が用いられる。

a. 保護コロイド溶液を単独で混合器に注入する。保護コロイドの濃度は 0.5 % 以上、好ましくは 1 % 以上 2 0 % 以下である。その流量は、銀塩溶液とハライド溶液の流量の和の少なくとも 2 0 % 以上 3 0 0 % 以下で、好ましくは 5 0 % 以上 2 0 0 % 以下である。

【0055】

b. ハライド塩溶液に保護コロイドを含有せしめる。保護コロイドの濃度は0.4%以上、好ましくは1%以上20%以下である。

c. 銀塩溶液に保護コロイドを含有せしめる。保護コロイドの濃度は0.4%以上、好ましくは1%以上20%以下である。ゼラチンを用いる場合は、銀イオンとゼラチンがゼラチン銀を形成し、これが光分解及び熱分解して銀コロイドを生成するので、銀塩水溶液とゼラチン溶液は使用直前に添加する方がよい。

【0056】

上記a～cの方法は、各々単独で用いてもよいし、それらの二つまたは三つを組合わせて同時に用いてもよい。

【0057】

また、本発明で使用される混合器では、保護コロイドとして、通常はゼラチンがよく用いられる。ゼラチンはアルカリ処理が通常用いられる。特に、不純物イオンや不純物を除去した脱イオン処理および／または限外濾過処理を施したアルカリ処理ゼラチンを用いることが好ましい。アルカリ処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチン、フタル化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、琥珀化ゼラチン、マレイン化ゼラチンおよびエステル化ゼラチンのような誘導体ゼラチン；低分子量ゼラチン（分子量1000から8万で、酵素で分解したゼラチン、酸及び／またはアルカリで加水分解したゼラチン、熱で分解したゼラチンが含まれる）；高分子量ゼラチン（分子量11万～30万）；メチオニン含量が40 μ モル/g以下のゼラチン；チロシン含量が20 μ モル/g以下のゼラチン；酸化処理ゼラチン；メチオニンがアルキル化によって不活性化されたゼラチンを用いることができる。二種類以上のゼラチン混合物を用いても良い。

【0058】

混合器を用いて、より微細なハロゲン化銀微粒子を形成するためには、混合器に添加する溶液の温度はできるだけ低く保つ必要があるが、35℃以下ではゼラチンでは凝固し易くなるため、低い温度でも凝固しない低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。低分子量ゼラチンの分子量は5万以下、好ましくは3万以下、より好ましくは1万以下である。さらにハロゲン化銀粒子の保護コロイド作

用をもつ合成コロイドである合成高分子もまた、低い温度でも凝固しないので本発明に用いられる。さらにゼラチン以外の天然高分子も本発明に同様に用いることができる。これらについては、特公平 7-111550 号、リサーチ・ディスクロージャー誌第 176 巻、No. 17643 (1978 年 12 月) の IX 項に記載されている。

【0059】

(d) 添加液温度

添加液温度は 10℃～60℃が好ましいが、小サイズ化および製造上の適性を考えると、より好ましくは 20℃～40℃であり、最も好ましくは 20℃～30℃である。また、混合器内での反応熱の発生及び、形成された沃化銀微粒子の熟成防止から、混合器及び配管部分の温度制御をすることが好ましい。

【0060】

(e) 添加液濃度

反応容器の外に設けられた上記混合器は、一般的にバルク液による希釈がないために、濃い添加液を使用すると、形成される沃化銀微粒子のサイズは大きくなり、サイズ分布が悪化する傾向にある。しかしながら、上述した混合器は従来の攪拌器と比較して攪拌混合に優れているために、濃い添加液を用いても、サイズが小さく且つサイズ分布の狭い沃化銀超微粒子が形成された。具体的には、添加液濃度は、0.4 mol/L (以下、「L」とも表記する。)～1.2 mol/L が好ましく、より好ましくは 0.4 mol/L～0.8 mol/L である。添加液濃度 0.4 mol/L 未満では、薄すぎるためトータル銀量が少なくなり実用的でない。

【0061】

(f) 電位

六方晶系沃化銀超微粒子形成の電位 (ハロゲン過剰量) に関しては、小サイズ化の観点から、溶解度の小さい pAg 領域で形成することが好ましい。具体的には、pAg が 8.5～11.5 が好ましく、さらに、9.5～10.5 がより好ましい。

【0062】

上記 (a) ~ (f) の検討を重ねた結果、平均球相当径が $0.008 \mu\text{m} \sim 0.019 \mu\text{m}$ の六方晶系沃化銀超微粒子が調製できた。

このようにして調製された沃化銀超微粒子を、直ちに反応容器に供給する。但し、直ちにとは、10分以内、好ましくは1分以内である。沃化銀超微粒子は経時と共に粒子サイズが大きくなるので、より短時間が好ましい。

【0063】

上記のようにして、反応容器の外の混合容器で形成された沃化銀超微粒子を反応容器へ添加するためには、連続的に添加しても良く、或いは、当該混合容器に一度貯めておいてから添加しても良い。また、これらを併用しても良い。ただし、容器に一度貯めておく場合には、温度は 40°C 以下が好ましく、 20°C 以下がより好ましい。さらに、貯めておく時間はできるだけ短時間であることが好ましい。

【0064】

本発明においてホスト平板粒子乳剤の側面の75%以上を (111) 面にする手法についてさらに説明する。本発明においてはホスト平板粒子の最外殻形成時に上述した添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加することにより側面の (111) 面比率を容易に制御することが可能となる。この時、沃化銀微粒子乳剤添加時の pBr が重要である。好ましくは最外殻形成に要する銀量の30%以上の添加を側面の (111) 面の比率が上昇、すなわち側面の (100) 面の比率が減少するような pBr に設定する。より好ましくは最外殻形成に要する銀量の50%以上の添加を側面の (111) 面の比率が上昇するような pBr に設定する。

【0065】

側面の (111) 面の比率が増加するような pBr とは、系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等によりその値は広範に変化しうる。通常は、好ましくは pBr 2.0 以下である。さらに好ましくは pBr 2.5 以下である。pBr は、1 以上であることが好ましい。しかしながら、上述したようにこの pBr の値は例えばハロゲン化銀溶剤等の存在によって容易に変化しうる。本発明で用いることができるハロゲン

化銀溶剤としては、米国特許第 3, 2 7 1, 1 5 7 号、同第 3, 5 3 1, 2 8 6 号、同第 3, 5 7 4, 6 2 8 号、特開昭 5 4 - 1 0 1 9 号、同 5 4 - 1 5 8 9 1 7 号等に記載された (a) 有機チオエーテル類、特開昭 5 3 - 8 2 4 0 8 号、同 5 5 - 7 7 7 3 7 号、同 5 5 - 2 9 8 2 号等に記載された (b) チオ尿素誘導体、特開昭 5 3 - 1 4 4 3 1 9 号に記載された (c) 酸素または硫黄原子と窒素原子とには含まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭 5 4 - 1 0 0 7 1 7 号に記載された (d) イミダゾール類、(e) 亜硫酸塩、(f) アンモニア、(g) チオシアネート等があげられる。

【 0 0 6 6 】

特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀 1 モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【 0 0 6 7 】

ホスト平板粒子は転位線を持たないことが好ましい。前述した核形成、熟成、成長工程を組み合わせる用いることにより転位線を消失させることができる。

【 0 0 6 8 】

本発明のエピタキシャル乳剤の調製に必要なエピタキシャル接合について詳述する。エピタキシャル沈着はホスト平板粒子の形成後すぐにおこなっても良いしホスト平板粒子の形成後、通常の脱塩を行った後に行っても良い。本発明のエピタキシャル乳剤においては好ましくはホスト平板粒子の形成後すぐに行う。

【 0 0 6 9 】

ホスト平板粒子形成直後のエピタキシャル形成のためには pH、pAg、ゼラチン種と濃度、粘度を選択する。ゼラチン濃度は重要であり 1 L あたり 5 0 g 以下が好ましい。特に好ましくは 5 g 以上 4 0 g 以下である。少なすぎるとエピタキシャル沈着が平板粒子の主表面上に起こり、また多すぎると粘度上昇のためにエピタキシャル沈着が粒子間で不均一になる。

【 0 0 7 0 】

本発明のエピタキシャル接合の部位指示剤には増感色素を利用する。用いる色

素の量や種類を選択することによって、エピタキシャルの沈着位置をコントロールすることができる。色素は、飽和被覆量の50%から90%を添加することが好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0071】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0072】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を同時または別個に添加してもよい。

【 0 0 7 3 】

増感色素の吸着時にホスト平板粒子の表面組成の沃化銀含量をさらに高くしておくこととエピタキシャル乳剤の調製に好ましい。増感色素の添加に先立って沃素イオンまたは前述した沃化銀微粒子乳剤を添加することが行われる。これら沃素イオンもしくは沃化銀の添加量はホスト平板粒子に対して 1×10^{-4} から 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく 1×10^{-3} から 5×10^{-3} の範囲が特に好ましい。

【 0 0 7 4 】

エピタキシャル接合部の形成法はハロゲンイオンを含む溶液と AgNO_3 を含む溶液の同時添加でも別々の添加でも良く、ホスト平板粒子よりも粒径の小さな AgCl 微粒子、 AgBr 微粒子、 AgI 微粒子の添加、あるいはそれらの混晶粒子の添加等と適宜組み合わせることで添加して形成しても良い。本発明において最も好ましいのは硝酸銀水溶液と臭化物塩および塩化物塩を含む水溶液をダブルジェット法で添加し、その直前もしくは同時に前述した添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加することである。この方法によりエピタキシャル接合部の沃化銀含量が自由に制御でき、かつまた粒子間のエピタキシャル接合部の沃化銀含量の分布が均一になる。添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤の調製法等については基本的に前述した通りである。 AgNO_3 溶液を添加する場合は添加時間は 30 秒以上 10 分以内であることが好ましく、1 分以上 5 分以内が特に好ましい。本発明のエピタキシャル乳剤を形成するためには添加する硝酸銀溶液の濃度は 1.5 モル/L 以下の濃度が好ましく特に 0.5 モル/L 以下の濃度が好ましい。この時系中の攪拌は効率良く行う必要があり、系中の粘度は低い方が好ましい。

【 0 0 7 5 】

エピタキシャル接合部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 0.5 モル% 以上 10 モル% 以下であることが好ましく、1 モル% 以上 5 モル% 以下が更に好ましい。少なすぎるとエピタキシャル乳剤の調製ができないし、多すぎても不安定になる。

【 0 0 7 6 】

エピタキシャル部の形成時の pBr は 3.5 以上が好ましく、特に 4.0 以上が好ましい。温度は 35℃ 以上 45℃ 以下で行うことが好ましい。このエピタキ

シャル接合部の形成時に 6 シアノ金属錯体がドーブされているのが好ましい。

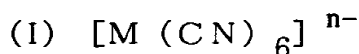
【 0 0 7 7 】

6 シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、完成粒子のハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-9} 乃至 10^{-2} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} 乃至 10^{-4} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

【 0 0 7 8 】

金属錯体としては、下記式 (I) で表される 6 シアノ金属錯体が特に好ましい。6 シアノ金属錯体により、高感度の感光材料が得られ、しかも感光材料を長期間保存したときの被りの発生を抑制するという効果が得られる。

【 0 0 7 9 】



(式中、M は鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、n は 3 または 4 である。)

【 0 0 8 0 】

6 シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。

- (I-1) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- (I-2) $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- (I-3) $[Ru(CN)_6]^{4-}$
- (I-4) $[Os(CN)_6]^{4-}$
- (I-5) $[Co(CN)_6]^{3-}$
- (I-6) $[Rh(CN)_6]^{3-}$
- (I-7) $[Ir(CN)_6]^{3-}$
- (I-8) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 。

【 0 0 8 1 】

6シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン）、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【 0 0 8 2 】

本発明の乳剤はエピタキシャル沈着後に前述した増感色素および／または後述するかぶり防止剤および／または安定剤を添加することが好ましい。

【 0 0 8 3 】

本発明においてはこの後以降に水洗を行うことが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【 0 0 8 4 】

その後に分散する保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。最も好ましくは通常のゼラチンを化学的な方法で架橋した高分子量ゼラチンである。該ゼラチンを用いることにより本発明のエピタキシャル乳剤はさらに安定なものとなる。一方、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【 0 0 8 5 】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピ

ラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16, P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0086】

本発明の乳剤は水洗、分散後に化学増感を行うことが好ましい。本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg 5～10、pH 5～8および温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0087】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0088】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

【0089】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-3} から 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀1モル当たり 5×10^{-2} から 1×10^{-6} モルである。

【0090】

本発明において用いるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0091】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N-ジエチ

ルセレノ尿素)、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【 0 0 9 2 】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平 4 - 2 2 4 5 9 5 号、同 4 - 2 7 1 3 4 1 号、同 4 - 3 3 3 0 4 3 号、同 5 - 3 0 3 1 5 7 号、同 6 - 2 7 5 7 3 号、同 6 - 1 7 5 2 5 8 号、同 6 - 1 8 0 4 7 8 号、同 6 - 2 0 8 1 8 4 号、同 6 - 2 0 8 1 8 6 号、同 6 - 3 1 7 8 6 7 号、同 7 - 1 4 0 5 7 9 号、同 7 - 3 0 1 8 7 9 号、同 7 - 3 0 1 8 8 0 号などに記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

【 0 0 9 3 】

具体的には、ホスフィンテルリド類(例えば、ノルマルブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、トリイソブチルホスフィンテルリド、トリノルマルブトキシホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド)、ジアシル(ジ)テルリド類(例えば、ビス(ジフェニルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)ジテルリド、ビス(N-フェニル-N-メチルカルバモイル)テルリド、ビス(N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素)、テルロアミド類、テルロエステル類などを用いればよい。好ましくはホスフィンテルリド類、ジアシル(ジ)テルリド類である。

【 0 0 9 4 】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブromoベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリ

アゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、エピタキシャル形成時、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0095】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、エピタキシャル形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ が

あげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0096】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0097】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる pAg 1～7の低 pAg の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる pH 8～11の高 pH の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0098】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明において用いる還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併

用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当り $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0099】

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0100】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0101】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0102】

本発明において用いる好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0103】

本発明で得られるハロゲン化銀乳剤を用いて製造される感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性乳剤層を有していればよく、好ましくは、青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられている。ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0104】

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載される

ようなカプラー、D I R 化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【 0 1 0 5 】

各单位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1, 1 2 1, 4 7 0 号あるいは英国特許第 9 2 3, 0 4 5 号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 5 7 - 1 1 2 7 5 1 号、同 6 2 - 2 0 0 3 5 0 号、同 6 2 - 2 0 6 5 4 1 号、同 6 2 - 2 0 6 5 4 3 号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【 0 1 0 6 】

具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層 (B L) / 高感度青感光性層 (B H) / 高感度緑感光性層 (G H) / 低感度緑感光性層 (G L) / 高感度赤感光性層 (R H) / 低感度赤感光性層 (R L) の順、または B H / B L / G L / G H / R H / R L の順、または B H / B L / G H / G L / R L / R H の順等に設置することができる。

【 0 1 0 7 】

また特公昭 5 5 - 3 4 9 3 2 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / G H / R H / G L / R L の順に配列することもできる。

また特開昭 5 6 - 2 5 7 3 8 号、同 6 2 - 6 3 9 3 6 号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / G L / R L / G H / R H の順に設置することもできる。

【 0 1 0 8 】

また特公昭 4 9 - 1 5 4 9 5 号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる 3 層から構成される配列が挙げられる

。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

【0109】

本発明の乳剤を用いる好ましい層は、中感度乳剤層および低感度乳剤層、より好ましくは低感度乳剤層である。各乳剤層で使用される乳剤の銀量（銀原子単位での質量）は、好ましくは0.3から3 g/m²であり、より好ましくは0.5から2 g/m²である。

【0110】

また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

【0111】

本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0112】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643（1978年12月）、同 Item 18716（1979年11月）および同 Item 308119（1989年12月）に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

【0113】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998 右
4 増 白 剤	24頁	647 頁右欄	998 右

5	かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6	光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	1002右
8	色素画像安定剤	25頁		1002右
9	硬 膜 剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10	バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13	スタチック 防 止 剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14	マット剤			1008左～1009左。

【 0 1 1 4 】

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許 4, 4 1 1, 9 8 7 号や同第 4, 4 3 5, 5 0 3 号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【 0 1 1 5 】

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 1 7 6 4 3、VII-C～G、および同No. 3 0 7 1 0 5、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【 0 1 1 6 】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第 3, 9 3 3, 5 0 1 号、同第 4, 0 2 2, 6 2 0 号、同第 4, 3 2 6, 0 2 4 号、同第 4, 4 0 1, 7 5 2 号、同第 4, 2 4 8, 9 6 1 号、特公昭 5 8 - 1 0 7 3 9 号、英国特許第 1, 4 2 5, 0 2 0 号、同第 1, 4 7 6, 7 6 0 号、米国特許第 3, 9 7 3, 9 6 8 号、同第 4, 3 1 4, 0 2 3 号、同第 4, 5 1 1, 6 4 9 号、欧州特許第 2 4 9, 4 7

3A号、等に記載のものが好ましい。

【0117】

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0118】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0119】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,576,910号、英国特許第2,102,137号、欧州特許第341,188A号に記載されている。

【0120】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許（公開）第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0121】

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0122】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許第4, 248, 962号、同第4, 782, 012号に記載されたものが好ましい。

【0123】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0124】

その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第

4, 130, 427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、RD. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色素を放出するカプラーが挙げられる。

【0125】

本発明に使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第2, 322, 027号に記載されている。

【0126】

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレート）；リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）；安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート）；アミド類（

例えば、N，N－ジエチルドデカンアミド、N，N－ジエチルラウリルアミド、N－テトラデシルピロリドン）；アルコール類またはフェノール類（例えば、イソステアリルアルコール、2，4－ジ－t e r t－アミルフェノール）；脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、ビス（2－エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）；アニリン誘導体（例えば、N，N－ジブチル－2－ブトキシ－5－t e r t－オクチルアニリン）；炭化水素類（例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上かつ約160℃以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2－エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0127】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4，199，363号、西独特許出願（OLS）第2，541，274号および、同第2，541，230号に記載されている。

【0128】

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63－257747号、同62－272248号、および特開平1－80941号に記載の、例えば、1，2－ベンズイソチアゾリン－3－オン、n－ブチル－p－ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4－クロル－3，5－ジメチルフェノール、2－フェノキシエタノール、2－（4－チアゾリル）ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0129】

本発明は種々の感光材料に適用することができるが、種々のカラー感光材料に適用する場合が好ましい。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げるることができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【0130】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0131】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.)、19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。なお、 $T_{1/2}$ は発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。

【0132】

膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

【0133】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0134】

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28

～29頁、同No. 18716の651頁左欄～右欄、および同No. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0135】

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0136】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン

五酞酸、シクロヘキサンジアミン四酞酸、ヒドロキシエチルイミノジ酞酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酞酸)及びそれらの塩を代表例として挙げる事ができる。

【0137】

また、反転処理を実施する場合は、通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、または例えば、N-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは、9~12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3L以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mL以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0138】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

$$\text{開口率} = [\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}] \div [\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}]。$$

【0139】

上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げる事ができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。

また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【 0 1 4 0 】

発色現像処理の時間は通常 2 ～ 5 分の間で設定されるが、高温高 pH とし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【 0 1 4 1 】

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄（III）のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する）、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄（III）の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1，3－ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄（III）錯塩、及び 1，3－ジアミノプロパン四酢酸鉄（III）錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄（III）錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液の pH は通常 4.0 ～ 8 であるが、処理の迅速化のためにさらに低い pH で処理することもできる。

【 0 1 4 2 】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第 3，893，858 号、西独特許第 1，290，812 号、

同第2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-18426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978号7月)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭51-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 884号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するとき、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0143】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pK_a)が2~5である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

【0144】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩

、チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第 2 9 4, 7 6 9 A 号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【 0 1 4 5 】

本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpKaが6.0～9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1～10モル/L添加することが好ましい。

【 0 1 4 6 】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3分、更に好ましくは1分～2分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【 0 1 4 7 】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号に回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【 0 1 4 8 】

本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0149】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カプラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

【0150】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのよう、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0151】

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9、好ましくは5～8である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0152】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0153】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。

例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0154】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同No. 13,924に記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号に記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0155】

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の 1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭 5 6 - 6 4 3 3 9 号、同 5 7 - 1 4 4 5 4 7 号、および同 5 8 - 1 1 5 4 3 8 号に記載されている。

【0 1 5 6】

本発明における各種処理液は、1 0℃～5 0℃において使用される。通常は 3 3℃～3 8℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0 1 5 7】

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は、米国特許第 4, 5 0 0, 6 2 6 号、特開昭 6 0 - 1 3 3 4 4 9 号、同 5 9 - 2 1 8 4 4 3 号、同 6 1 - 2 3 8 0 5 6 号、欧州特許第 2 1 0, 6 6 0 A 2 号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0 1 5 8】

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平 2 - 3 2 6 1 5 号、実公平 3 - 3 9 7 8 4 号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0 1 5 9】

【実施例】

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0 1 6 0】

(実施例-1)

本発明におけるエピタキシャル接合部の塩化銀含量ならびに平板粒子側面の (1 1 1) 面比率の効果について説明する。

【0 1 6 1】

(乳剤 a の調製)

K B r 4. 1 g、平均分子量 2 0 0 0 0 のゼラチン 7. 1 g を含む p H を 4 に

調整した水溶液 1500 mL を 40℃ に保ち攪拌した。AgNO₃ (8.4 g) 水溶液とハロゲン (KBr 5.9 g と KI 1.1 g を含有する) 水溶液をダブルジェット法で 40 秒間に渡り添加した。平均分子量 100000 のコハク化ゼラチン 35.5 g を加えた後 pH を 5 に調整し、その後 58℃ に昇温した。AgNO₃ (2.4 g) 水溶液を 2 分間に渡り添加した後、6.25 mol/L の硝酸アンモニウム水溶液 59 mL と 1 N の水酸化ナトリウム水溶液 59 mL を添加した。12 分間熟成した後、酢酸を添加し pH を 5 に再調整した。第一成長として AgNO₃ (182.3 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で流量加速して 22 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。その後、第二成長として AgNO₃ (21.5 g) 水溶液と KI を 17 モル% 含む KBr 水溶液をダブルジェット法で 5 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して前半の 3 分間は 20 mV に、その後 85 mV に保った。以上でエピタキシャル沈着前のホスト平板粒子が完成した。

【0162】

38℃ に降温した後ベンズイミダゾリウム 134 mg を加え pH を 4.5 に調整した。KI (0.5 g) 水溶液を添加した後、増感色素 I、II、III を 6 : 3 : 1 のモル比で飽和被覆量の 80% の比率で添加した。但し増感色素は、特開平 11-52507 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0.8 質量部および硫酸ナトリウム 3.2 質量部をイオン交換水 43 質量部に溶解し、増感色素 13 質量部を添加し、60℃ の条件下でディゾルバー翼を用い 2000 rpm で 20 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム (II) 酸カリウムを 8.0×10^{-5} モル (以降ホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して) 添加した。AgNO₃ (9.2 g) 水溶液 100 mL と KBr (2.1 g) と NaCl (2.8 g) を含むハロゲン水溶液 100 mL を一分間に渡りダブルジェット法で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して +90 mV であった。

【0163】

かぶり防止剤 I を 1×10^{-4} モル添加した後、乳剤を 35℃ で常法に従い水洗

した後、平均分子量 1 0 0 0 0 0 の脱イオンゼラチンを添加し 4 0 °C で再分散し pH を 5 . 5 に調整した。5 0 °C に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N , N - ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤 I を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。この乳剤を乳剤 a とした。

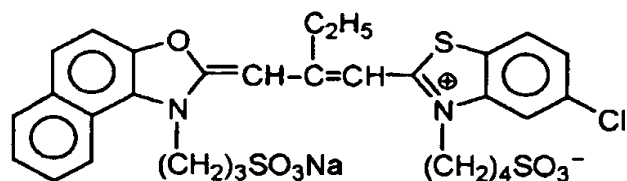
【 0 1 6 4 】

乳剤 a は平均円相当径 0 . 8 2 μ m、円相当径の変動係数 1 8 %、平均厚み 0 . 0 6 5 μ m、厚みの変動係数 1 7 %、平均アスペクト比 1 2 . 6 の平板粒子であった。また、全投影面積の 9 0 % 以上が円相当径 0 . 7 μ m 以上で厚み 0 . 0 7 5 μ m 以下の最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 1 . 4 以下である六角形平板粒子で占められていた。粒子の切断断面の電子顕微鏡観察から平均双晶面間隔は 0 . 0 1 0 μ m でありその変動係数は 1 9 % であった。低温での透過電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の 9 0 % 以上がエピタキシャル接合部以外には転位線が観測されなかった。本乳剤はホスト平板粒子の沃化銀含量は 1 . 7 5 モル%であり、エピタキシャル接合部の銀量はホスト平板粒子に対して 4 . 2 9 モル%、全銀量に対して 4 . 1 1 モル%である。

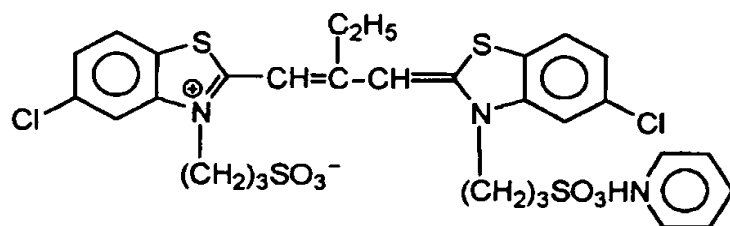
【 0 1 6 5 】

【化 1】

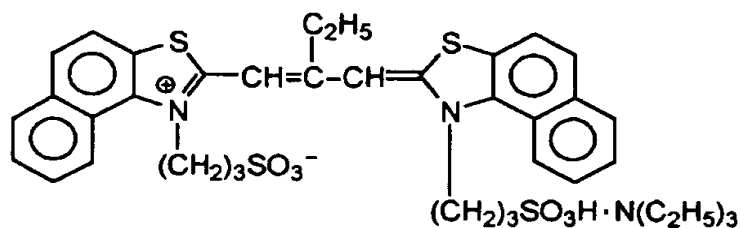
増感色素 I



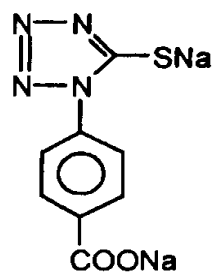
増感色素 II



増感色素 III



かぶり防止剤 I



【0166】

(乳剤 b、c、d、e、f の調製)

乳剤 a の調製におけるエピタキシャル沈着時のハロゲン水溶液の KBr と NaCl 量を変更し乳剤 b、c、d、e、f を調製した。

【0167】

(乳剤 g、h、i、j、k の調製)

乳剤 a の第二成長を以下のように変更して乳剤 g を調製した。第二成長として AgNO_3 (21.5 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して前半の3分間は20 mVに、その後85 mVに保った。この5分間の成長時に同時に添加直前に調製した AgI 微粒子乳剤を沃化銀含量が17モル%となるように添加した。 AgI 微粒子乳剤は本発明の説明で記載した攪拌機を用い1.913質量%の AgNO_3 水溶液と1.92質量%の KI と1.9質量%の平均分子量20000のゼラチンを含む水溶液を25℃で添加して調製した。調製後5秒で添加した。 AgI 微粒子の平均粒子サイズは0.0088 μm で粒子サイズ分布の変動係数は24%であった。乳剤 b、c、d、e に同様の変更を行い乳剤 h、i、j、k を調製した。乳剤 g～k の調製において添加直前に調製した沃化銀微粒子を用いる代わりに予め調製した平均粒子サイズ0.03 μm 、その変動係数14%の沃化銀微粒子乳剤を添加することにより乳剤 g-2、h-2、i-2、j-2、k-2 を調製した。しかしながらいずれの場合も沃化銀微粒子乳剤が溶け残り写真特性の評価ができなかった。

【0168】

(乳剤 l、m、n の調製)

乳剤 d の第二成長を以下のように変更して乳剤 l を調製した。5分間のダブルジェット添加時の銀電位を前半の3分間は20 mVに、その後40 mVに保った。この40 mVを0 mV、-20 mVに変更して乳剤 m、n を調製した。

【0169】

(乳剤 o、p、q の調製)

乳剤 j の第二成長を以下のように変更して乳剤 o を調製した。5分間のダブルジェット添加時の銀電位を前半の3分間は20 mVに、その後40 mVに保った。この40 mVを0 mV、-20 mVに変更して乳剤 p、q を調製した。

【0170】

乳剤 a～q についての特性を表1にまとめて示す。エピタキシャル部の沈着に

についてはレプリカ法での電子顕微鏡観察から、エピタキシャル部の組成についてはフィールドエミッション型電子銃を搭載した分析電子顕微鏡から、側面の（1 1 1）面比率については本文中に記した色素吸着を用いた方法で各々求めた。エピタキシャル部の塩化銀含量の粒子内および粒子間の分布の変動係数はいずれの場合も20%以内であった。表1記載以外の乳剤の特性については基本的に乳剤aとほぼ同様であった。

【0 1 7 1】

【表 1】

表 1

乳 剤	少なくとも1つの頂点部にエピタキシャル接合を有する比率 (%) (投影面積換算)	エピタキシャル接合部の塩化銀含量 (wt%)	側面の (111) 面の比率 (%)
a (比較例)	90	68	70
b (比較例)	90	57	70
c (比較例)	90	48	70
d (本発明)	90	20	70
e (本発明)	90	16	70
f (比較例)	80	0	70
g (本発明)	95	65	75
h (本発明)	95	54	75
i (本発明)	95	43	75
j (本発明)	95	18	75
k (本発明)	95	12	75
l (本発明)	90	20	80
m (本発明)	90	20	85
n (本発明)	90	18	90
o (本発明)	95	18	85
p (本発明)	95	18	90
q (本発明)	95	17	95

【0172】

表1の結果から明らかなように、添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加することにより宿主平板粒子を形成した場合に平板粒子側面の(111)面比率が増加し、エピタキシャル接合を有する粒子比率が増加することがわかる。

【0173】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体の下記表 2 に示すような塗布条件で上記の化学増感を施した乳剤を保護層を設けて塗布し、試料 No. 1 ～ 1 7 を作成した。

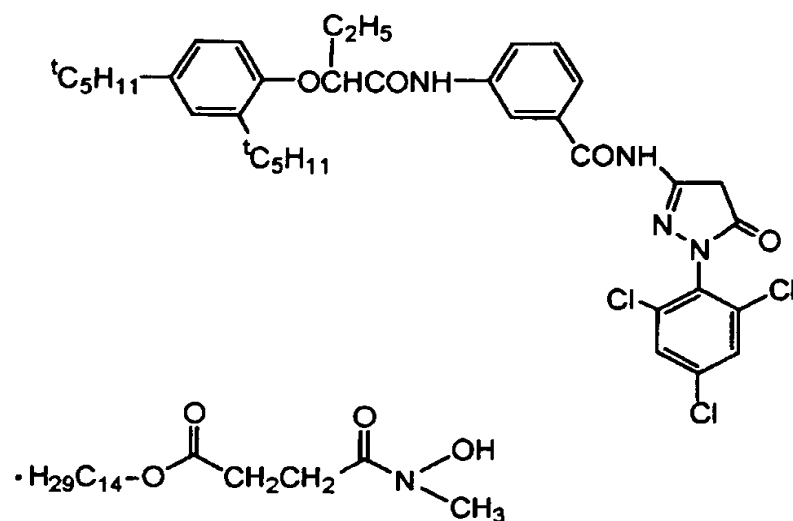
【 0 1 7 4 】

【表 2】

表 2 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・乳剤…各種の乳剤

(銀 2.1×10^{-2} モル/ m^2)・カプラー (1.5×10^{-3} モル/ m^2)(1.1 $\times 10^{-4}$ モル/ m^2)・トリクレジルフォスフェート (1.10g/ m^2)・ゼラチン (2.30g/ m^2)

(2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンナトリウム塩 (0.08g/ m^2)・ゼラチン (1.80g/ m^2)

【0175】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した。その後、富士フイルム(株)製ゼラチンフィルターSC-50と連続ウェッジを通して

1 / 1 0 0 秒間露光した。

【 0 1 7 6 】

富士写真フイルム（株）製ネガプロセサー F P - 3 5 0 を用い、以下に記載の方法で（液の累積補充量はその母液タンク容量の 3 倍になるまで）処理した。

【 0 1 7 7 】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量 *
発色現像	3 分 1 5 秒	3 8 ° C	4 5 m L
漂 白	1 分 0 0 秒	3 8 ° C	2 0 m L
漂白液オーバーフローは漂白定着 タンクに全量流入			
漂白定着	3 分 1 5 秒	3 8 ° C	3 0 m L
水洗（1）	4 0 秒	3 5 ° C	（2）から（1）への向流配管方式
水洗（2）	1 分 0 0 秒	3 5 ° C	3 0 m L
安 定	4 0 秒	3 8 ° C	2 0 m L
乾 燥	1 分 1 5 秒	5 5 ° C	

* 補充量は 3 5 m m 幅 1 . 1 m 長さ当たり（2 4 E x . 1 本相当）。

【 0 1 7 8 】

次に、処理液の組成を記す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	1 . 0	1 . 1
1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸	2 . 0	2 . 0
亜硫酸ナトリウム	4 . 0	4 . 4
炭酸カリウム	3 0 . 0	3 7 . 0
臭化カリウム	1 . 4	0 . 7
ヨウ化カリウム	1 . 5 m g	—
ヒドロキシアミン硫酸塩	2 . 4	2 . 8
4 - [N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル) アミノ]		

-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5	5.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.10。

【0179】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
漂白促進剤	0.005 モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水 (27%)	15.0 mL
水を加えて	1.0 L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.3。

【0180】

(漂白定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)	240.0 mL	400.0 mL
アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	7.2	7.3。

【0181】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-40

0) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 mg/L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/L と硫酸ナトリウム 0.15 g/L を添加した。この液の pH は $6.5 \sim 7.5$ の範囲にあった。

【0182】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0 L
pH	8.5。

【0183】

処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定した。また発色現象の処理時間を3分15秒から1分15秒に変更して同様の評価を行い現象進行性を評価した。

以上により得られた、かぶりプラス0.2ならびに2.0の濃度での感度値、かぶり値を表3に示す。

【0184】

【表 3】

表 3

試料 No.	乳剤	処理時間 3 分 15 秒		処理時間 1 分 15 秒	
		かぶり	感度 (かぶり+0. 2)	かぶり	感度 (かぶり+2. 0)
1 (比較例)	a	0. 38	100	0. 16	100
2 (比較例)	b	0. 36	103	0. 15	103
3 (比較例)	c	0. 35	109	0. 15	115
4 (本発明)	d	0. 28	124	0. 13	143
5 (本発明)	e	0. 25	128	0. 13	152
6 (比較例)	f	0. 19	84	0. 09	67
7 (本発明)	g	0. 32	109	0. 14	115
8 (本発明)	h	0. 31	114	0. 14	122
9 (本発明)	i	0. 30	117	0. 13	128
10 (本発明)	j	0. 25	139	0. 10	158
11 (本発明)	k	0. 23	148	0. 10	166
12 (本発明)	l	0. 28	124	0. 13	143
13 (本発明)	m	0. 27	128	0. 12	143
14 (本発明)	n	0. 25	128	0. 11	152
15 (本発明)	o	0. 25	139	0. 11	158
16 (本発明)	p	0. 22	154	0. 10	166
17 (本発明)	q	0. 20	154	0. 09	170

【0185】

表 3 の乳剤 a から f の比較から明らかなようにエピタキシャル接合部の塩化銀含量が本発明の 5 モル%以上 25 モル%以下となることにより感度／かぶり比に

優れ、かつ短い処理時間での発色濃度が顕著に増加することがわかる。乳剤 a から e と乳剤 g から k の比較からホスト平板粒子を添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加して形成し側面の (1 1 1) 面比率が高いと同様に感度／かぶり比に優れ、かつ短い処理時間での発色濃度が顕著に増加することがわかる。乳剤 d と l から n の比較ならびに乳剤 j と o から q の比較から本発明のエピタキシャル部の塩化銀含量の効果と平板粒子側面の (1 1 1) 面比率の効果は相乗的であることがわかる。

【0186】

(実施例-2)

本発明におけるエピタキシャル部の沃化銀含量、とくに添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加する効果について説明する。

【0187】

(乳剤 r、s、t、u、v の調製)

実施例-1 の乳剤 c、d、l、o および q のエピタキシャル接合を以下のように変更して乳剤 r、s、t、u および v を調製した。38℃に降温した後ベンズイミダゾリウム 134 mg を加え pH を 4.5 に調整した。KI (0.5 g) 水溶液を添加した後、増感色素 I、II、III を 6 : 3 : 1 のモル比で飽和被覆量の 80% の比率で添加した。但し増感色素は、特開平 11-52507 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0.8 質量部および硫酸ナトリウム 3.2 質量部をイオン交換水 43 質量部に溶解し、増感色素 13 質量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い 2000 rpm で 20 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム (II) 酸カリウムを 8.0×10^{-5} モル (以降ホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して) 添加した。AgNO₃ (9.2 g) 水溶液 100 mL と KBr (2.1 g) と NaCl (2.8 g) を含むハロゲン水溶液 100 mL を一分間に渡りダブルジェット法で添加した。

【0188】

このダブルジェット添加時の 1 分前に添加直前に調製した AgI 微粒子乳剤をエピタキシャル接合部の銀量に対して 7 モル% 量を添加した。AgI 微粒子乳剤

は本発明の説明で記載した攪拌機を用い 1. 9 1 3 質量%の AgNO_3 水溶液と 1. 9 2 質量%の KI と 1. 9 質量%の平均分子量 2 0 0 0 0 のゼラチンを含む水溶液を 2 5 $^{\circ}\text{C}$ で添加して調製した。調製後 5 秒で 1 0 秒間に渡り添加した。 AgI 微粒子の平均粒子サイズは 0. 0 0 8 8 μm で粒子サイズ分布の変動係数は 2 4 % であった。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して + 9 0 mV であった。かぶり防止剤 I を 1×10^{-4} モル添加した後、乳剤を 3 5 $^{\circ}\text{C}$ で常法に従い水洗した後、平均分子量 1 0 0 0 0 0 の脱イオンゼラチンを添加し 4 0 $^{\circ}\text{C}$ で再分散し pH を 5. 5 に調整した。5 0 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N - ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤 I を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【 0 1 8 9 】

乳剤 r ~ v の調製において添加直前に調製した沃化銀微粒子を用いる代わりに予め調製した平均粒子サイズ 0. 0 3 μm 、その変動係数 1 4 % の沃化銀微粒子乳剤を添加することにより乳剤 w、x、y、z、z - 2 を調製した。しかしながらいずれの場合も沃化銀微粒子乳剤が溶け残り写真特性の評価ができなかった。

【 0 1 9 0 】

乳剤 r ~ v についての特性を表 4 にまとめて示す。エピタキシャル部の沈着についてはレプリカ法での電子顕微鏡観察から、エピタキシャル部の組成についてはフィールドエミッション型電子銃を搭載した分析電子顕微鏡から、側面の (1 1 1) 面比率については本文中に記した色素吸着を用いた方法で各々求めた。エピタキシャル部の塩化銀および沃化銀含量の粒子内および粒子間の分布の変動係数はいずれの場合も 2 0 % 以内であった。表 4 記載以外の乳剤の特性については基本的に乳剤 a とほぼ同様であった。

【 0 1 9 1 】

【表 4】

表 4

乳 剤	少なくとも1つの頂点部に にI ₁ ・I ₂ ・I ₃ 接合を有する 比率 (%) (投影面積換算)	I ₁ ・I ₂ ・I ₃ 接合部の 塩化銀含量 (wt%)	I ₁ ・I ₂ ・I ₃ 接合部の 炭化銀含量 (wt%)	側面の (111) 面 の比率 (%)
r (比較例)	85	43	5	70
s (本発明)	85	19	5	70
t (本発明)	85	18	5	80
u (本発明)	95	18	5	85
v (本発明)	95	16	5	95

【0192】

実施例 1 と同様に塗布して写真特性を評価した結果を表 5 に示す。

【0193】

【表 5】

表 5

乳 剤	処理時間 3 分 1 5 秒		処理時間 1 分 1 5 秒	
	かぶり	感度 (かぶり + 0. 2)	かぶり	感度 (かぶり + 2. 0)
r (比較例)	0. 3 4	1 1 4	0. 1 4	1 2 1
s (本発明)	0. 2 6	1 3 1	0. 1 2	1 5 8
t (本発明)	0. 2 6	1 3 1	0. 1 2	1 5 8
u (本発明)	0. 2 2	1 5 1	0. 1 0	1 8 0
v (本発明)	0. 1 8	1 6 7	0. 0 8	1 9 7

【0 1 9 4】

表 5 から明らかなように添加直前に調製した沃化銀微粒子乳剤を添加することによりエピタキシャル部を形成した本発明の乳剤はかぶりが低く高感度である。また処理時間が短い場合の発色濃度が極めて高い。

【0 1 9 5】

(実施例 - 3)

多層カラー写真感光材料における本発明の乳剤の効果を示す。

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤 E m - A から E m - M を調製した。

【 0 1 9 6 】

(E m - A の製法)

フタル化率 9 7 % のフタル化した分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン 3 1 . 7 g 、 K B r 3 1 . 7 g を含む水溶液 4 2 . 2 L を 3 5 ° C に保ち激しく攪拌した。 A g N O ₃ 3 1 6 . 7 g を含む水溶液 1 5 8 3 m L と K B r 2 2 1 . 5 g 、 分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン 5 2 . 7 g を含む水溶液 1 5 8 3 m L をダブルジェット法で 1 分間に渡り添加した。添加終了後、直ちに K B r 5 2 . 8 g を加えて、 A g N O ₃ 3 9 8 . 2 g を含む水溶液 2 4 8 5 m L と K B r 2 9 1 . 1 g を含む水溶液 2 5 8 1 m L をダブルジェット法で 2 分間に渡り添加した。添加終了後、直ちに K B r 4 4 . 8 g を添加した。その後、 4 0 ° C に昇温し、熟成した。熟成終了後、フタル化率 9 7 % のフタル化した分子量 1 0 0 0 0 0 のゼラチン 9 2 3 g と K B r 7 9 . 2 g を添加し、 A g N O ₃ 5 1 0 3 g を含む水溶液 1 5 9 4 7 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1 . 4 倍になるように流量加速して 1 0 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 6 0 m V に保った。水洗した後、ゼラチンを加え p H 5 . 7 、 p A g 8 . 8 、乳剤 1 k g 当たりの銀換算の質量 1 3 1 . 8 g 、ゼラチン質量 6 4 . 1 g に調整し、種乳剤とした。

【 0 1 9 7 】

フタル化率 9 7 % のフタル化ゼラチン 4 6 g 、 K B r 1 . 7 g を含む水溶液 1 2 1 1 m L を 7 5 ° C に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を 9 . 9 g 加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、 L 7 6 0 2 ）を 0 . 3 g 添加した。 H ₂ S O ₄ を添加して p H を 5 . 5 に調整した後、 A g N O ₃ 7 . 0 g を含む水溶液 6 7 . 6 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5 . 1 倍になるように流量加速して 6 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 2 0 m V に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 m g と二酸化チオ尿素 2 m g を添加した後、 A g N O ₃ 1 0 5 . 6 g を含む水溶液 3 2 8 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 . 7 倍になるように流量加速して 5 6 分間に渡り添加した。この時、 0 . 0 3 7 μ m の粒子サイズの A g I 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 2 7 m o l % にな

るように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して－50 mVに保った。

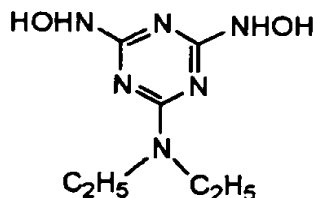
【0198】

AgNO₃ 45.6 gを含む水溶液 121.3 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20 mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を－80 mVに調整した後、前述したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.33 g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃ 66.4 gを含む水溶液 206.2 mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を－80 mVに保った。水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH 5.8、pAg 8.7に調整した。化合物11および12を添加した後、60℃に昇温した。増感色素11および12を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および化合物14を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀1 molあたり10⁻¹から10⁻⁸ molの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0199】

【化2】

化合物11



【0200】

【化3】

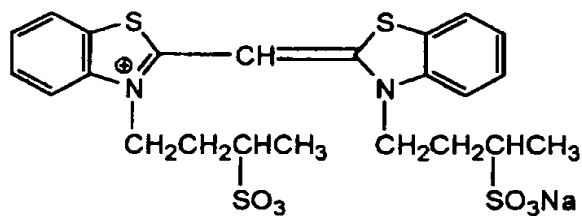
化合物12



【0201】

【化 4】

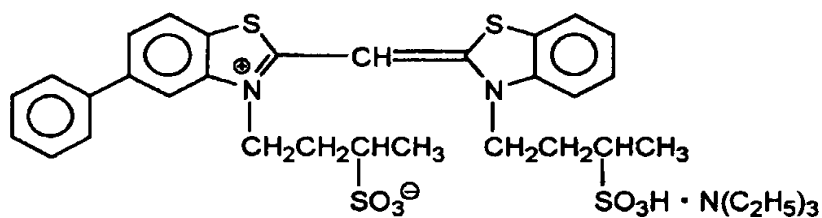
増感色素 1 1



【0 2 0 2】

【化 5】

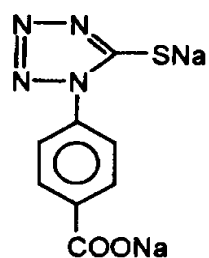
増感色素 1 2



【0 2 0 3】

【化 6】

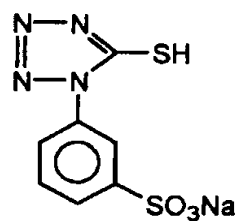
化合物 1 3



【0 2 0 4】

【化 7】

化合物 1 4



【0 2 0 5】

(Em-B の製法)

低分子量ゼラチン 0.96 g、KBr 0.9 g を含む水溶液 1192 mL を 4

0℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 1.49 gを含む水溶液 37.5 mLとKBrを1.05 g含む水溶液 37.5 mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。KBrを1.2 g添加した後、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量100000のトリメリット化ゼラチン、35 gを添加し、pHを7に調整した。二酸化チオ尿素 6 mgを添加した。AgNO₃ 29 gを含む水溶液 116 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mVに保った。

【0206】

AgNO₃ 110.2 gを含む水溶液 440.6 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15.8 mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して0 mVに保った。AgNO₃ 24.1 gを含む水溶液 96.5 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、銀電位を0 mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム 26 mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し銀電位を-90 mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で8.5 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 57 gを含む水溶液 228 mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20 mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0207】

(Em-Cの製法)

1 g当たり35 μmolのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン 1.02 g、KBr 0.9 gを含む水溶液 1192 mLを35℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 4.47 gを含む水溶液、42 mLとKBr 3.16 g含む水溶液、42 mLをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6 g添加した後、63℃に昇温し、熟成した。熟成終了後、Em-Bの調製で使用した分子量100000のトリメリット化ゼ

ラチン 41.2 g と NaCl 18.5 g を添加した。pH を 7.2 に調整した後、ジメチルアミンボラン 8 mg を添加した。AgNO₃ 26 g を含む水溶液 203 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3.8 倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -30 mV に保った。AgNO₃ 110.2 g を含む水溶液 440.6 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 24 分間に渡り添加した。この時、Em-A の調製で使した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 2.3 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。

【0208】

1 N のチオシアン酸カリウム水溶液 10.7 mL を添加した後、AgNO₃ 24.1 g を含む水溶液 153.5 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 2 分 30 秒間に渡り添加した。この時、銀電位を 10 mV に保った。KBr 水溶液を添加して銀電位を -70 mV に調整した。前述した AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.4 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃ 57 g を含む水溶液 404 mL を 45 分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が -30 mV になるように KBr 水溶液で調整した。Em-A とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0209】

(Em-D の製法)

Em-C の調製において核形成時の AgNO₃ 添加量を 2.3 倍に変更した。

【0210】

そして、最終の AgNO₃ 57 g を含む水溶液 404 mL の添加終了時の電位が +90 mV になるように KBr 水溶液で調整するように変更した。それ以外は Em-C とほぼ同様にして調製した。

【0211】

(Em-E の製法)

分子量 15000 の低分子量ゼラチン 0.75 g、KBr 0.9 g、Em-A の調製で使した変成シリコンオイル 0.2 g を含む水溶液 1200 mL を 3

9℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 0.45gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。54℃に昇温し熟成した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr 2.9gを添加した。AgNO₃ 28.8gを含む水溶液288mLとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。

【0212】

KBr 2.5gを添加した後、AgNO₃ 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素1mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム2mgを添加した後、pHを7.3に調整した。KBrを添加して銀電位を-70mVに調整した後、上述のAgI微粒子乳剤をKI質量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 66.4gを含む水溶液609mLを10分間に渡り添加した。添加初期の6分間はKBr水溶液で銀電位を-70mVに保った。

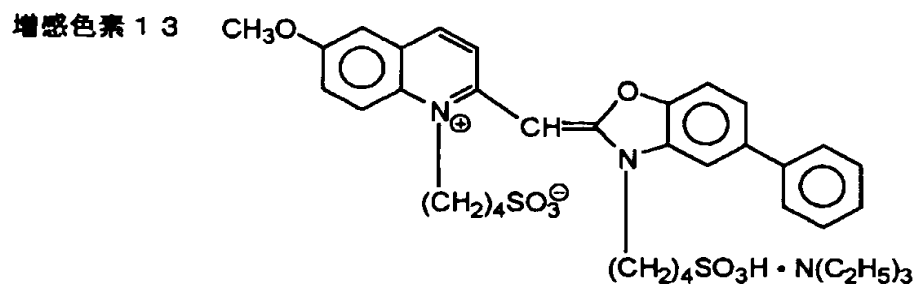
【0213】

水洗した後、ゼラチンを添加し40℃でpH6.5、pAg8.2に調整した。化合物11および12を添加した後、56℃に昇温した。上述したAgI微粒子乳剤を銀1molに対して0.0004mol添加した後、増感色素13および14を添加した。チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化

合物 1 3 および 1 4 を添加した。

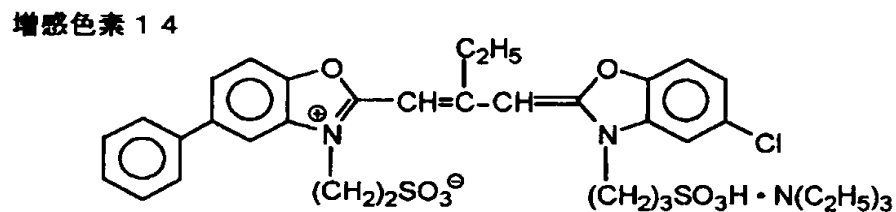
【 0 2 1 4 】

【 化 8 】



【 0 2 1 5 】

【 化 9 】



【 0 2 1 6 】

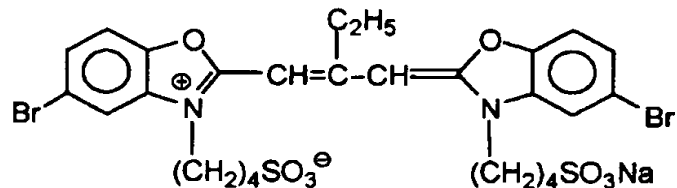
(E m - F の製法)

E m - E の調製において核形成時の A g N O ₃ 添加量を 4 . 1 2 倍に変更した
 以外は E m - E とほぼ同様にして調製した。但し E m - E の増感色素を増感色素
 1 2 、 1 5 、 1 6 および 1 7 に変更した。

【 0 2 1 7 】

【 化 1 0 】

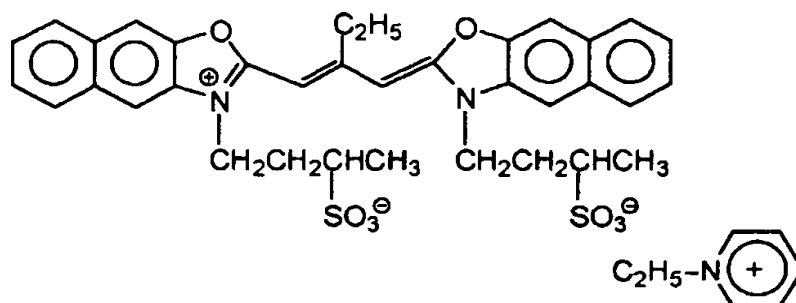
増感色素 1 5



【 0 2 1 8 】

【化 1 1】

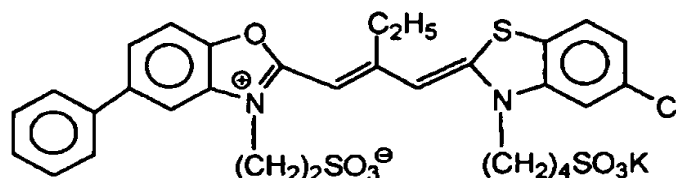
増感色素 1 6



【0 2 1 9】

【化 1 2】

増感色素 1 7



【0 2 2 0】

(Em-Gの製法)

分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン 0. 7 0 g、K B r 0. 9 g、K I 0. 1 7 5 g、Em-A の調製で使用した変成シリコンオイル 0. 2 g を含む水溶液 1 2 0 0 m L を 3 3 ℃ に保ち、p H を 1. 8 に調製し激しく攪拌した。A g N O₃ 1. 8 g を含む水溶液と 3. 2 m o l % の K I を含む K B r 水溶液をダブルジェット法で 9 秒間に渡り添加した。この時、K B r の過剰濃度を一定に保った。6 2 ℃ に昇温し熟成した。熟成終了後、1 g 当たり 3 5 μ m o l のメチオニンを含有する分子量 1 0 0 0 0 0 のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン 2 7. 8 g を添加した。p H を 6. 3 に調製した後、K B r 2. 9 g を添加した。A g N O₃ 2 7. 5 8 g を含む水溶液 2 7 0 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で 3 7 分間に渡り添加した。この時、分子量 1 5 0 0 0 の低分子量ゼラチン水溶液と A g N O₃ 水溶液と K I 水溶液を特開平 1 0 - 4 3 5 7 0 号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ 0. 0 0 8 μ m の A g I 微粒子乳剤を

ヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。

【0221】

KBr 2.6gを添加した後、AgNO₃ 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して電位を-60mVにした。Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 66.4gを含む水溶液321mLを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で銀電位を-60mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0222】

(Em-Hの製法)

イオン交換した分子量100000のゼラチン17.8g、KBr 6.2g、KI 0.46gを含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 11.85gを含む水溶液とKBrを3.8g含む水溶液をダブルジェット法で45秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、イオン交換した分子量100000のゼラチン24.1gを添加し、熟成した。熟成終了後、AgNO₃ 133.4gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.6倍になるように20分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。また添加開始10分後にK₂IrCl₆を0.1mg添加した。

【0223】

NaClを7g添加した後、AgNO₃を45.6g含む水溶液とKBr水溶

液をダブルジェット法で12分間に渡って添加した。この時、銀電位を+90 mVに保った。また添加開始から6分間に渡って黄血塩を29 mg含む水溶液100 mLを添加した。KBrを14.4 g添加した後、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.3 g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃42.7 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で11分間に渡り添加した。この時、銀電位を+90 mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0224】

(Em-Iの製法)

Em-Hの調製において核形成時の温度を35℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

【0225】

(Em-Jの製法)

フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン0.38 g、KBr 0.9 gを含む水溶液1200 mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃1.96 gを含む水溶液とKBr 1.67 g、KI 0.172 gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1 g当たり35 μmolのメチオニンを含む分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8 gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr 2.99 g、NaCl 6.2 gを添加した。AgNO₃27.3 gを含む水溶液60.7 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で31分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50 mVに保った。AgNO₃65.6 gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5 mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-50 mVに保った。

【0226】

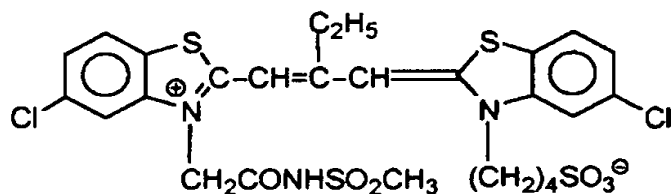
二酸化チオ尿素1.5 mgを添加した後、AgNO₃41.8 gを含む水溶液

132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 13 分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を +40 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、KBr を添加して銀電位を -100 mV に調整した。上述の AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.2 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃ 88.5 g を含む水溶液 300 mL を 8 分間に渡り添加した。添加終了時の電位が +60 mV になるように KBr 水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し 40℃ で pH 6.5、pAg 8.2 に調整した。化合物 11 および 12 を添加した後、61℃ に昇温した。増感色素 18、19、20 および 21 を添加した後、K₂IrCl₆、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および 14 を添加した。

【0227】

【化13】

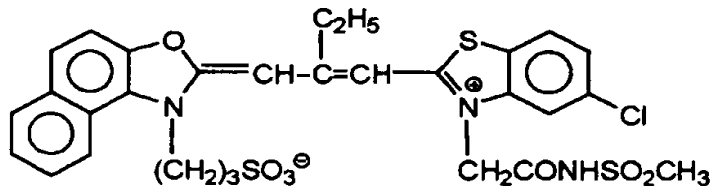
増感色素 18



【0228】

【化14】

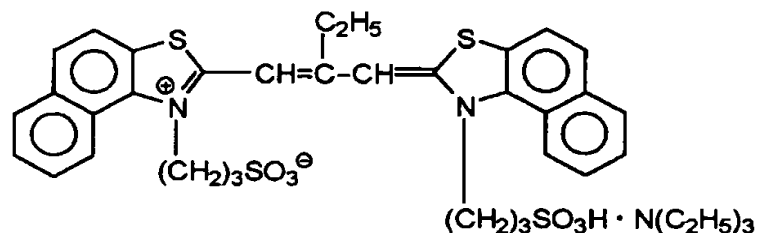
増感色素 19



【0229】

【化 15】

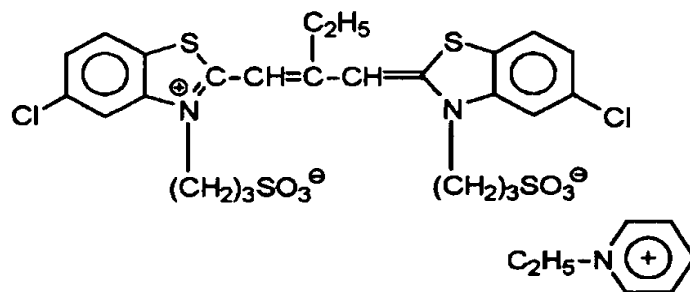
増感色素 20



【0230】

【化 16】

増感色素 21



【0231】

(Em-Kの製法)

分子量15000の低分子量ゼラチン4.9g、KBr 5.3gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 8.75gを含む水溶液27mLとKBr 6.45gを含む水溶液36mLを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。75℃に昇温した後、AgNO₃ 6.9gを含む水溶液21mLを2分間に渡り添加した。NH₄NO₃ 26g、1N、NaOH 56mLを順次、添加した後、熟成した。熟成終了後pHを4.8に調整した。AgNO₃ 141gを含む水溶液438mLとKBrを102.6g含む水溶液458mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。

【0232】

55℃に降温した後、AgNO₃ 7.1gを含む水溶液240mLとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム4mgとK₂IrCl₆ 0

。 0.5 mg 添加した。AgNO₃ 5.7. 2 g を含む水溶液 177 mL と KBr 40. 2 g を含む水溶液 223 mL を 8 分間に渡ってダブルジェット法で添加した。Em-J とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【 0 2 3 3 】

(Em-L の製法)

Em-K の調製において核形成時の温度を 40℃ に変更した以外は、ほぼ同様にして調製した。

【 0 2 3 4 】

(Em-M の製法)

Em-J とほぼ同様にして調製した。但し化学増感は Em-F とほぼ同様の方法で行った。

【 0 2 3 5 】

Em-A から Em-M のハロゲン化銀乳剤の特性値を表 6 にまとめて示した。

【 0 2 3 6 】

【表 6】

表 6

試料 No.	乳剤	かぶり	感度 (かぶり+1.5)	感度 (かぶり+2.5)
201 (比較例)	r	0.18	100	100
202 (本発明)	s	0.15	125	139
203 (本発明)	t	0.15	125	139
204 (本発明)	u	0.14	138	158
205 (本発明)	v	0.13	142	173

【0237】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P, 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2質量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μ mのPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なお、このPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0238】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10mL/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

【0239】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0240】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μ mの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 Ω ·cmの微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径約0.08 μ m)を0.2g/m²、ゼラチン0.05g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂

0.02 g/m²、ポリ（重合度10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール
0.005 g/m²及びレゾルシンと塗布した。

【0241】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン
（15質量%）で被覆処理されたコバルト-γ-酸化鉄（比表面積43 m²/g
、長軸0.14 μm、単軸0.03 μm、飽和磁化89 emu/g、Fe⁺²/Fe⁺³=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2質量%で処理されてい
る）0.06 g/m²をジアセチルセルロース1.2 g/m²（酸化鉄の分散はオ
ープンニーダーとサンドミルで実施した）、硬化剤としてC₂H₅C（CH₂OC
ONH-C₆H₃（CH₃）NCO）₃0.3 g/m²を、溶媒としてアセトン、メ
チルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.
2 μmの磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子（0.3 μm）と3-ポ
リ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15質
量%）で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ（0.15 μm）をそれぞれ10 m
g/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した（乾燥ゾーンの
ローラーや搬送装置はすべて115℃）。X-ライト（ブルーフィルター）での
磁気記録層のD^Bの色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメ
ントは4.2 emu/g、保磁力7.3×10⁴ A/m、角形比は65%であっ
た。

【0242】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース（25 mg/m²）、C₆H₁₃CH（OH）C₁₀H₂₀CO
OC₄₀H₈₁（化合物a、6 mg/m²）/C₅₀H₁₀₁O（CH₂CH₂O）₁₆H（化
合物b、9 mg/m²）混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プ
ロピレンモノメチルエーテル（1/1）中で105℃で溶融し、常温のプロピレ
ンモノメチルエーテル（10倍量）に注加分散して作製した後、アセトン中で分
散物（平均粒径0.01 μm）にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子
（0.3 μm）と研磨剤の3-ポリ（重合度15）オキシエチレンプロピルオキ

シトリメトキシシラン（15質量％）で被覆された酸化アルミ（ $0.15\mu\text{m}$ ）をそれぞれ $15\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分行った（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C ）。滑り層は、動摩擦係数 0.06 （ $5\text{mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 100g 、スピード $6\text{cm}/\text{分}$ ）、静摩擦係数 0.07 （クリップ法）、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

【0243】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料201を作成した。

【0244】

（感光層の組成）

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

（具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている）

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0245】

第1層（第1ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.155
$0.07\mu\text{m}$ の表面かぶらせ AgBrI (2)	銀	0.01
ゼラチン		0.87
E x C - 1		0.002
E x C - 3		0.002
C p d - 2		0.001
H B S - 1		0.004

H B S - 2 0. 0 0 2。

【 0 2 4 6 】

第 2 層 (第 2 ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0. 0 6 6

ゼラチン 0. 4 0 7

E x M - 1 0. 0 5 0

E x F - 1 2. 0 $\times 10^{-3}$

H B S - 1 0. 0 7 4

固体分散染料 E x F - 2 0. 0 1 5

固体分散染料 E x F - 3 0. 0 2 0。

【 0 2 4 7 】

第 3 層 (中間層)

0. 0 7 μ m の A g B r I (2) 0. 0 2 0

E x C - 2 0. 0 2 2

ポリエチルアクリレートラテックス 0. 0 8 5

ゼラチン 0. 2 9 4。

【 0 2 4 8 】

第 4 層 (低感度赤感乳剤層)

実施例 - 2 の乳剤 r 銀 0. 3 2 3

E x C - 1 0. 1 0 9

E x C - 3 0. 0 4 4

E x C - 4 0. 0 7 2

E x C - 5 0. 0 1 1

E x C - 6 0. 0 0 3

C p d - 2 0. 0 2 5

C p d - 4 0. 0 2 5

H B S - 1 0. 1 7

ゼラチン 0. 8 0。

【 0 2 4 9 】

第5層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 K	銀	0. 2 1
沃臭化銀乳剤 L	銀	0. 6 2
E x C - 1		0. 1 4
E x C - 2		0. 0 2 6
E x C - 3		0. 0 2 0
E x C - 4		0. 1 2
E x C - 5		0. 0 1 6
E x C - 6		0. 0 0 7
C p d - 2		0. 0 3 6
C p d - 4		0. 0 2 8
H B S - 1		0. 1 6
ゼラチン		1. 1 8。

【 0 2 5 0 】

第6層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 J	銀	1. 4 7
E x C - 1		0. 1 8
E x C - 3		0. 0 7
E x C - 6		0. 0 2 9
E x C - 7		0. 0 1 0
E x Y - 5		0. 0 0 8
C p d - 2		0. 0 4 6
C p d - 4		0. 0 7 7
H B S - 1		0. 2 5
H B S - 2		0. 1 2
ゼラチン		2. 1 2。

【 0 2 5 1 】

第7層（中間層）

C p d - 1		0. 0 8 9
-----------	--	----------

固体分散染料 E x F - 4	0. 0 3 0
H B S - 1	0. 0 5 0
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 8 3
ゼラチン	0. 8 4。

【 0 2 5 2 】

第 8 層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤 E	銀	0. 5 6 0
C p d - 4		0. 0 3 0
E x M - 2		0. 0 9 6
E x M - 3		0. 0 2 8
E x Y - 1		0. 0 3 1
E x G - 1		0. 0 0 6
H B S - 1		0. 0 8 5
H B S - 3		0. 0 0 3
ゼラチン		0. 5 8。

【 0 2 5 3 】

第 9 層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 G	銀	0. 3 9
沃臭化銀乳剤 H	銀	0. 2 8
沃臭化銀乳剤 I	銀	0. 3 5
E x M - 2		0. 3 6
E x M - 3		0. 0 4 5
E x G - 1		0. 0 0 5
H B S - 1		0. 2 8
H B S - 3		0. 0 1
H S B - 4		0. 2 7
ゼラチン		1. 3 9。

【 0 2 5 4 】

第 1 0 層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 F	銀	0. 2 0
沃臭化銀乳剤 G	銀	0. 2 5
E x C - 6		0. 0 0 9
E x M - 2		0. 0 3 1
E x M - 3		0. 0 2 9
E x Y - 1		0. 0 0 6
E x M - 4		0. 0 2 8
E x G - 1		0. 0 0 5
H B S - 1		0. 0 6 4
H B S - 3		$2. 1 \times 10^{-3}$
ゼラチン		0. 4 4.

【 0 2 5 5 】

第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）

E m - M	銀	0. 9 9
E x C - 6		0. 0 0 4
E x M - 1		0. 0 1 6
E x M - 3		0. 0 3 6
E x M - 4		0. 0 2 0
E x M - 5		0. 0 0 4
E x Y - 5		0. 0 0 3
E x M - 2		0. 0 1 3
E x G - 1		0. 0 0 5
C p d - 4		0. 0 0 7
H B S - 1		0. 1 8
ポリエチルアクリレートラテックス		0. 0 9 9
ゼラチン		1. 1 1.

【 0 2 5 6 】

第 1 2 層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀	0. 0 4 7
---------	---	----------

C p d - 1	0. 1 6
油溶性染料 E x F - 5	0. 0 1 0
固体分散染料 E x F - 6	0. 0 1 0
H B S - 1	0. 0 8 2
ゼラチン	1. 0 5 7。

【 0 2 5 7 】

第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 B	銀	0. 1 8
沃臭化銀乳剤 C	銀	0. 2 0
沃臭化銀乳剤 D	銀	0. 0 7
E x C - 1		0. 0 4 1
E x C - 8		0. 0 1 2
E x Y - 1		0. 0 3 5
E x Y - 2		0. 7 1
E x Y - 3		0. 1 0
E x Y - 4		0. 0 0 5
C p d - 2		0. 1 0
C p d - 3		4. 0 × 1 0 ⁻³
H B S - 1		0. 2 4
ゼラチン		1. 4 1。

【 0 2 5 8 】

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 A	銀	0. 7 5
E x C - 1		0. 0 1 3
E x Y - 2		0. 3 1
E x Y - 3		0. 0 5
E x Y - 6		0. 0 6 2
C p d - 2		0. 0 7 5
C p d - 3		1. 0 × 1 0 ⁻³

HBS-1	0.10
ゼラチン	0.91。

【0259】

第15層（第1保護層）

0.07 μm の AgBrI (2)	銀	0.30
UV-1		0.21
UV-2		0.13
UV-3		0.20
UV-4		0.025
F-18		0.009
F-19		0.005
F-20		0.005
HBS-1		0.12
HBS-4		5.0×10^{-2}
ゼラチン		2.3。

【0260】

第16層（第2保護層）

H-1	0.40
B-1（直径1.7 μm ）	5.0×10^{-2}
B-2（直径1.7 μm ）	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75。

【0261】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムの

カルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【 0 2 6 2 】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F - 3 を次の方法で分散した。即ち、水 2 1 . 7 m L 及び 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ 3 m L 並びに 5 % 水溶液の p - オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度 1 0 ） 0 . 5 g とを 7 0 0 m L のポットミルに入れ、染料 E x F - 3 を 5 . 0 g と酸化ジルコニウムビーズ（直径 1 m m ） 5 0 0 m L を添加して内容物を 2 時間分散した。この分散には中央工機製の B O 型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、1 2 . 5 % ゼラチン水溶液 8 g に添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 2 4 μ m であった。

【 0 2 6 3 】

同様にして、E x F - 4 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は 0 . 4 5 μ m であった。E x F - 2 は欧州特許出願公開（E P）第 5 4 9 , 4 8 9 A 号明細書の実施例 1 に記載の微小析出（M i c r o p r e c i p i t a t i o n）分散方法により分散した。平均粒径は 0 . 0 6 μ m であった。

【 0 2 6 4 】

E x F - 6 の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を 1 8 % 含む E x F - 6 のウェットケーキ 2 8 0 0 g に 4 0 0 0 g の水及び W - 2 の 3 % 溶液を 3 7 6 g 加えて攪拌し、E x F - 6 の濃度 3 2 % のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（U V M - 2）に平均粒径 0 . 5 m m のジルコニアビーズを 1 7 0 0 m L 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c、吐出量 0 . 5 L / m i n で 8 時間粉碎した。平均粒径は 0 . 5 2 μ m であった。

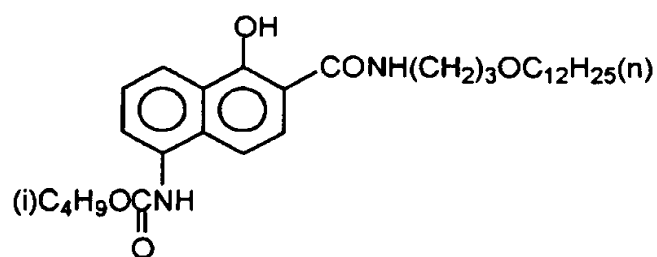
【 0 2 6 5 】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

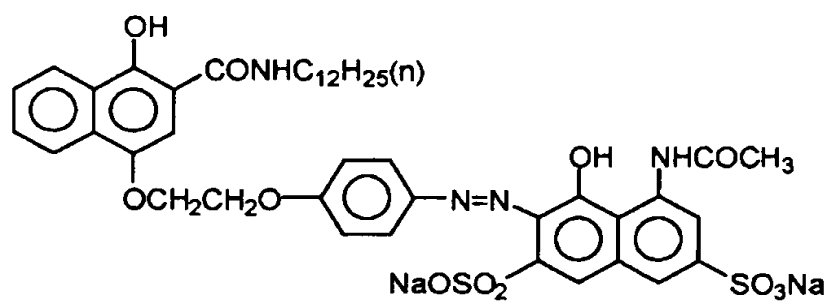
【 0 2 6 6 】

【化 1 7】

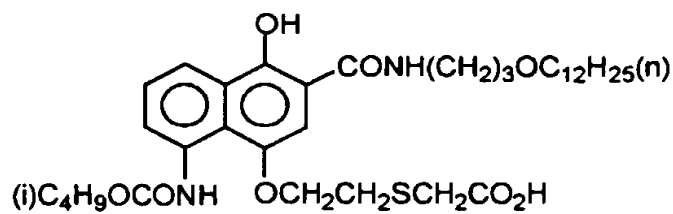
ExC-1



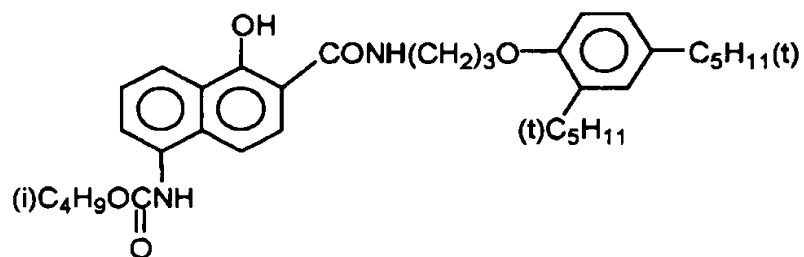
ExC-2



ExC-3



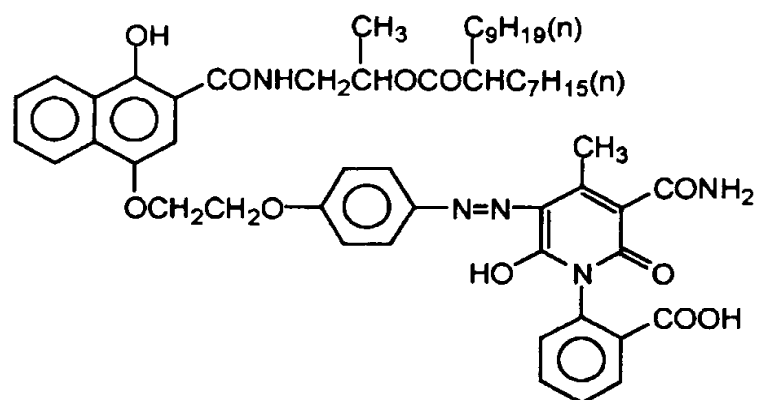
ExC-4



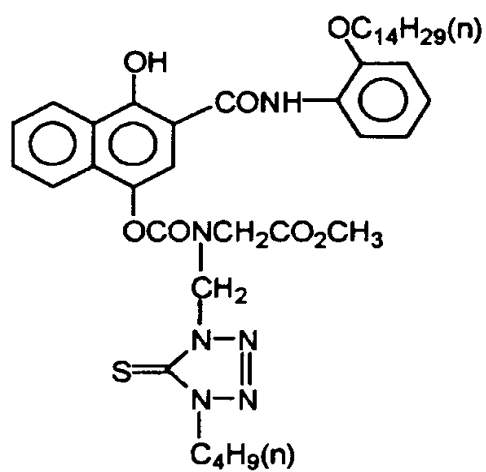
【 0 2 6 7 】

【化 1 8】

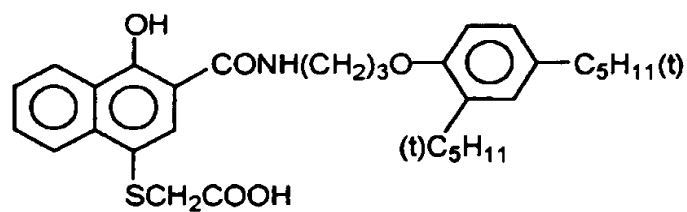
ExC-5



ExC-6



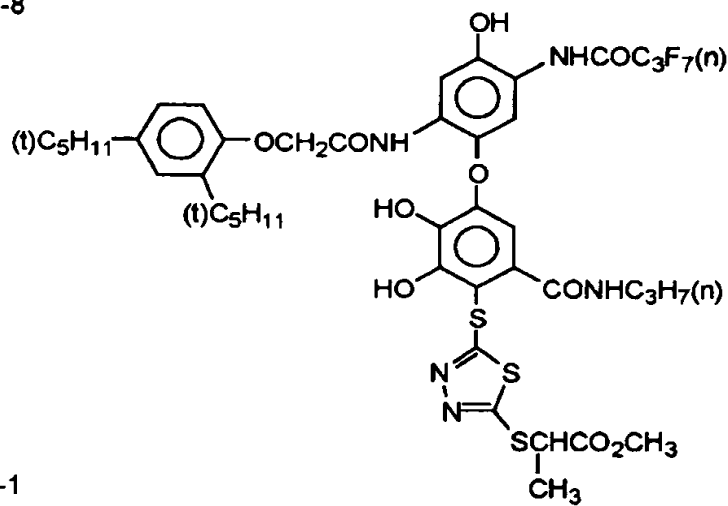
ExC-7



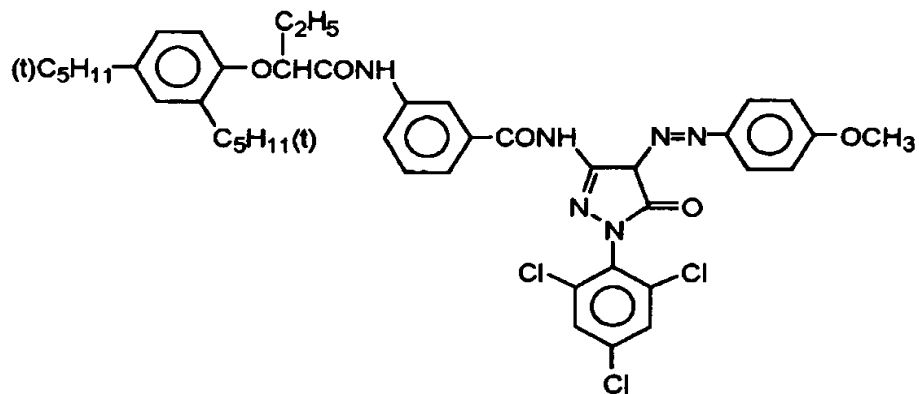
【 0 2 6 8】

【化 1 9】

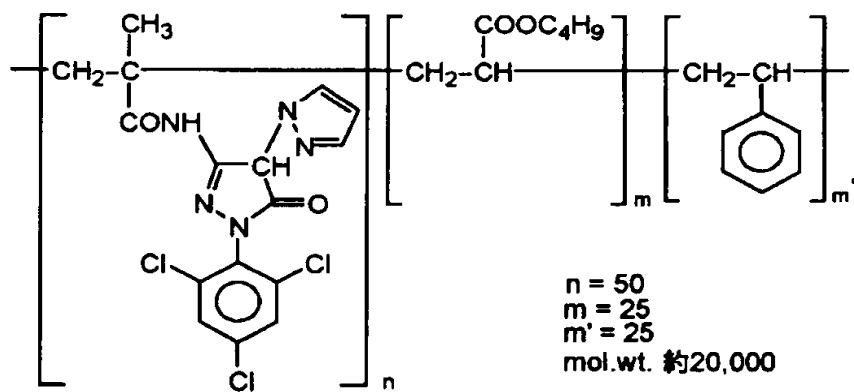
ExC-8



ExM-1



ExM-2

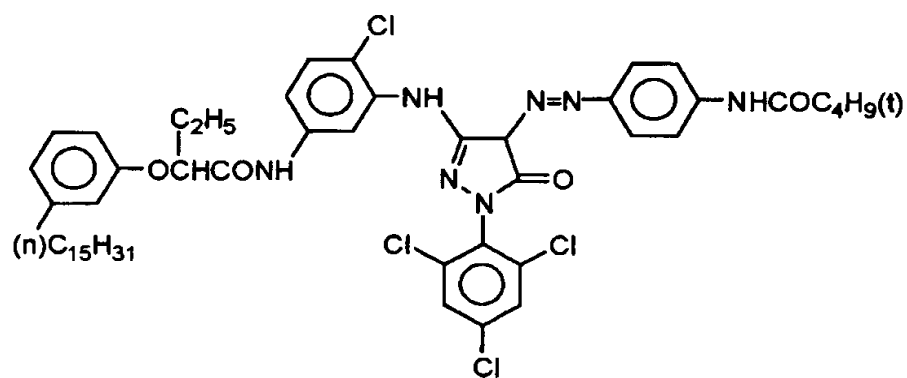


n = 50
m = 25
m' = 25
mol.wt. 約20,000

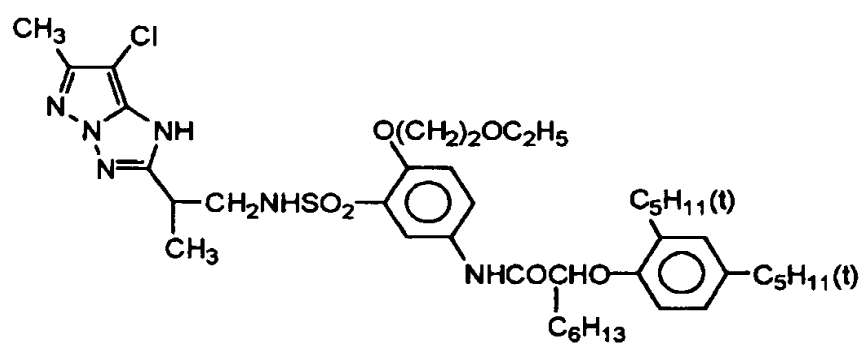
【 0 2 6 9 】

【化 20】

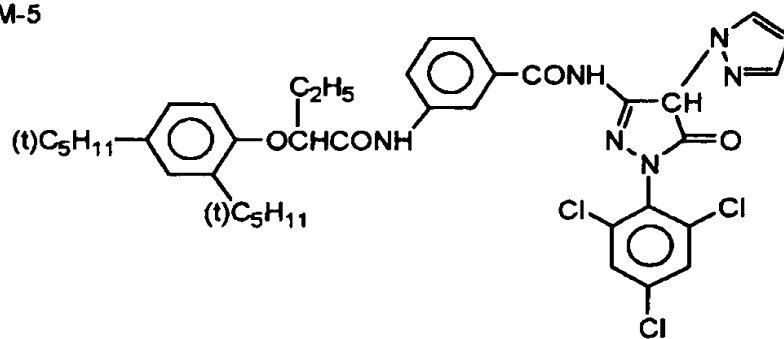
ExM-3



ExM-4



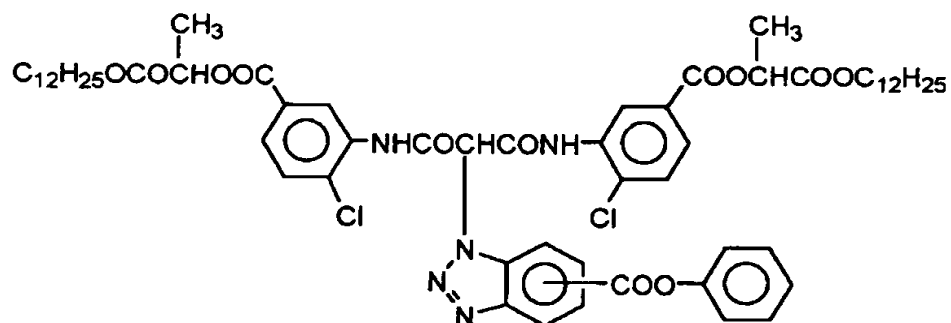
ExM-5



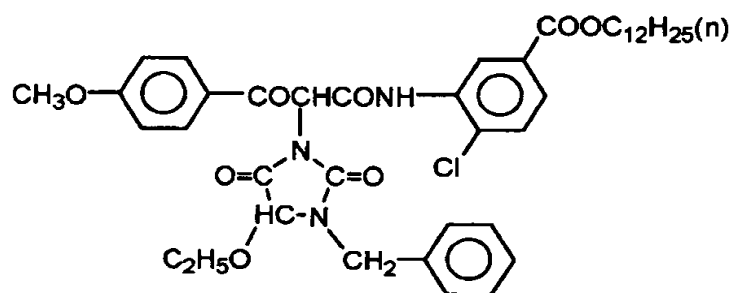
【0270】

【化 2 1】

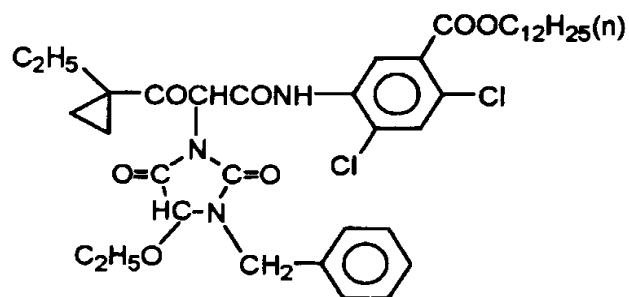
ExY-1



ExY-2



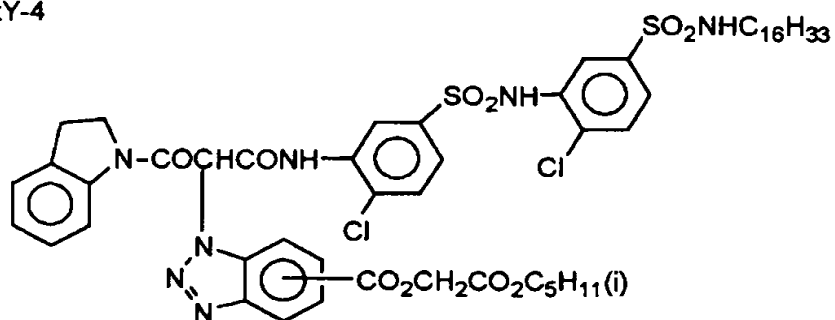
ExY-3



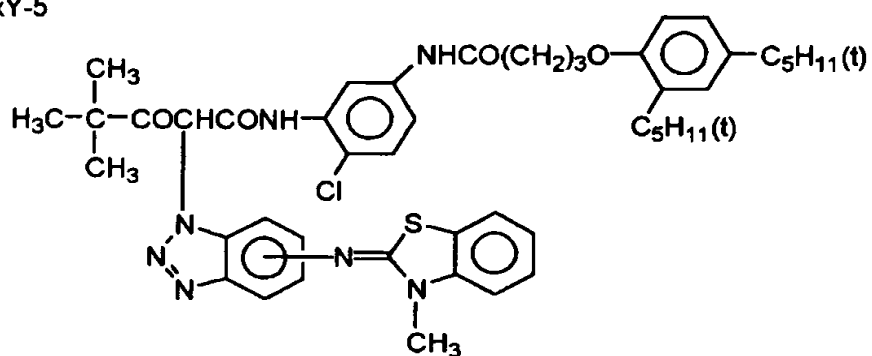
【 0 2 7 1】

【化 2 2】

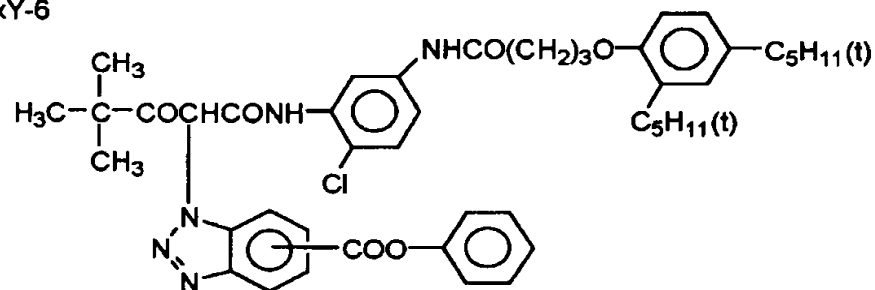
ExY-4



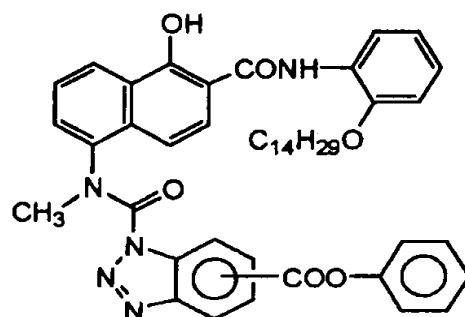
ExY-5



ExY-6



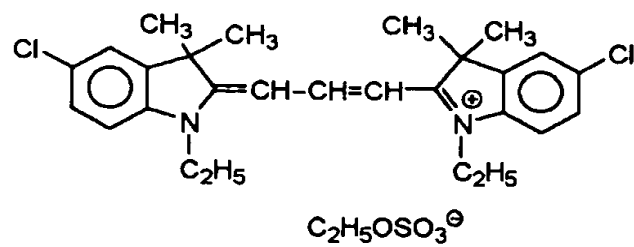
ExG-1



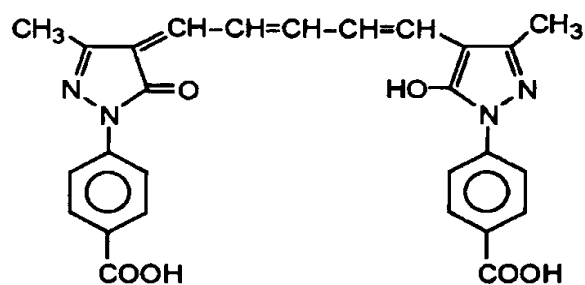
【0 2 7 2】

【化 23】

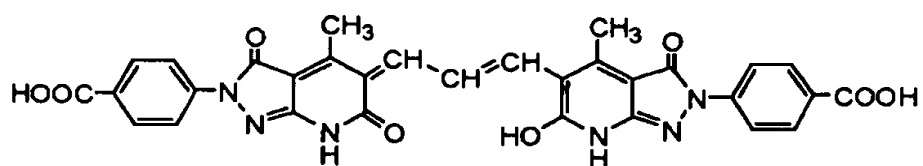
ExF-1



ExF-2



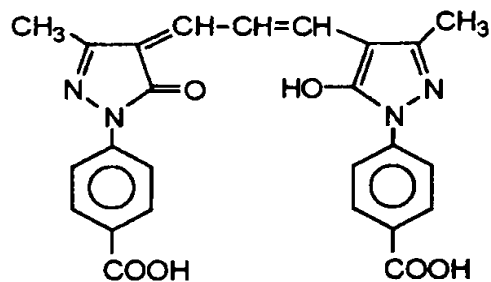
ExF-3



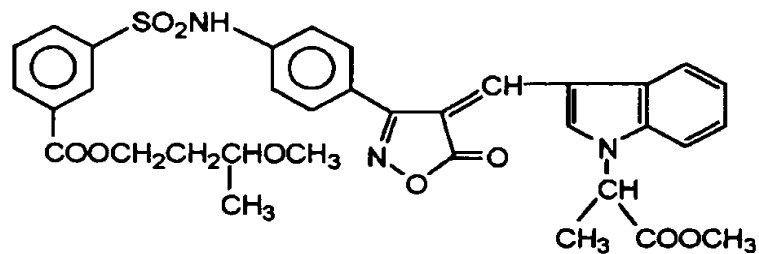
【0273】

【化 24】

ExF-4



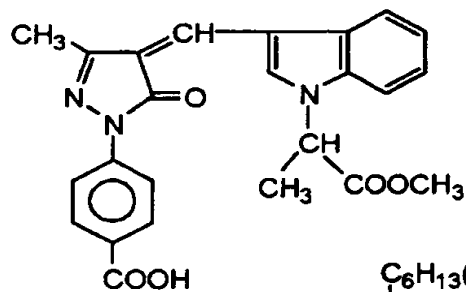
ExF-5



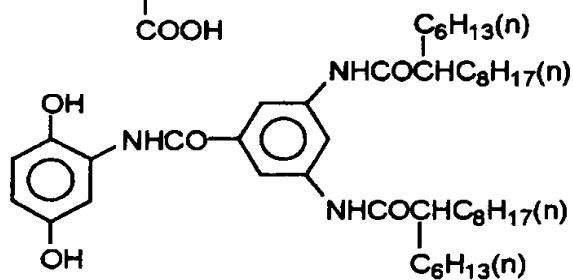
【0274】

【化 25】

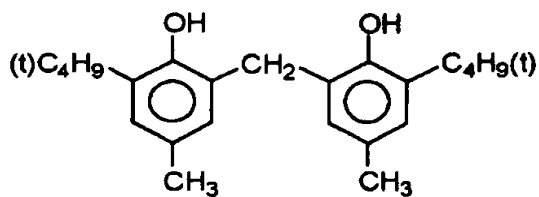
ExF-6



Cpd-1



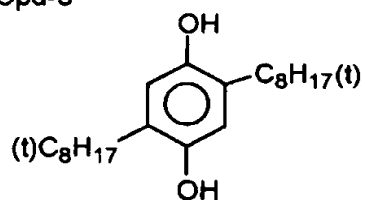
Cpd-2



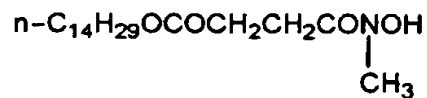
【0275】

【化 26】

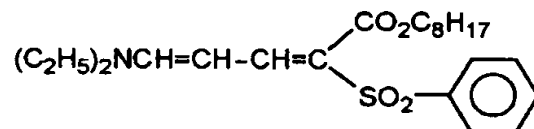
Cpd-3



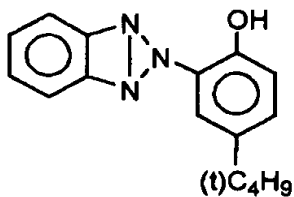
Cpd-4



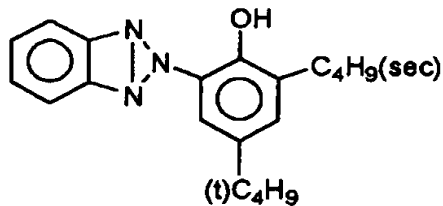
UV-1



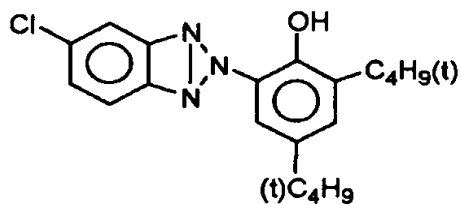
UV-2



UV-3



UV-4

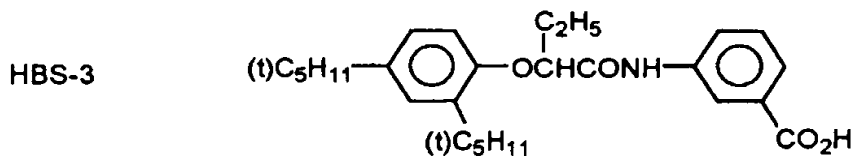


【0276】

【化 27】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

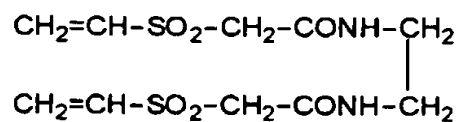


HBS-4 トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

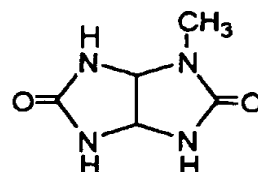
【0277】

【化 28】

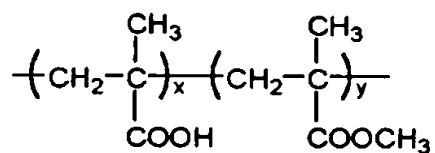
H-1



S-1



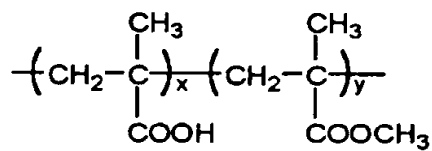
B-1



$x/y=10/90$ (質量比)

平均分子量：約35,000

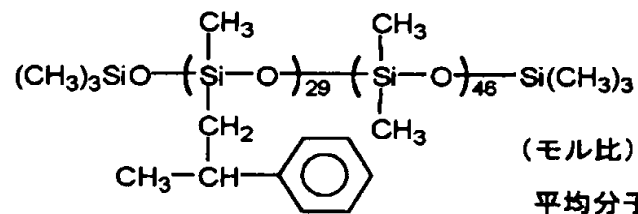
B-2



$x/y=40/60$ (質量比)

平均分子量：約20,000

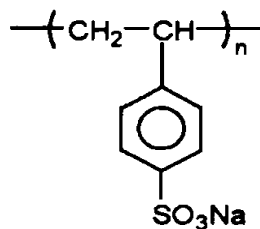
B-3



(モル比)

平均分子量：約8,000

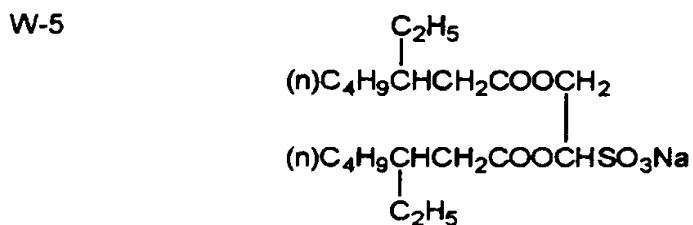
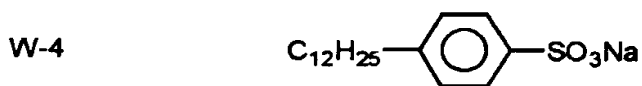
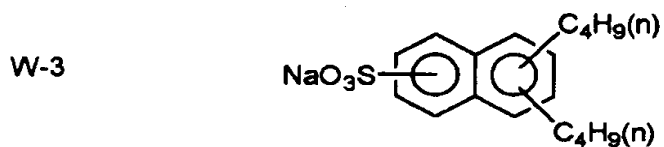
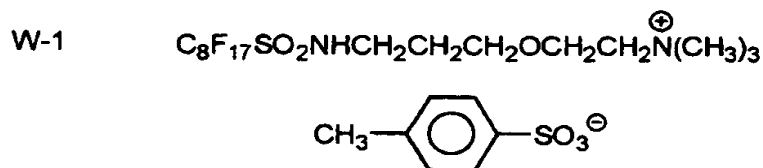
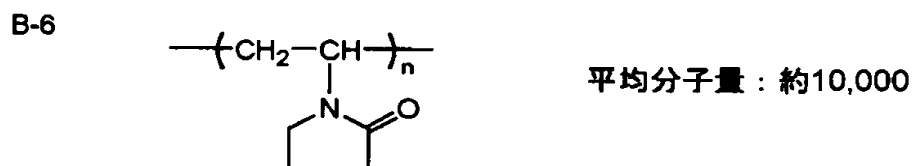
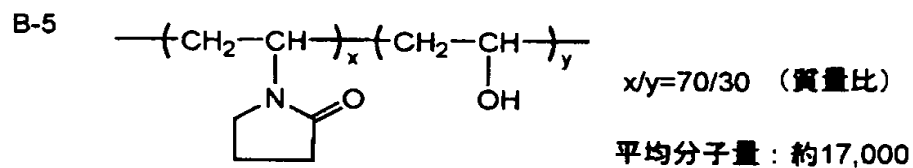
B-4



平均分子量：約750,000

【0278】

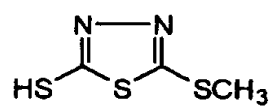
【化 2 9】



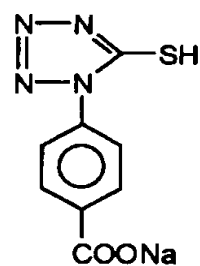
【 0 2 7 9】

【化 30】

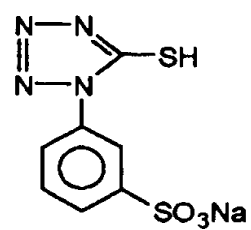
F-1



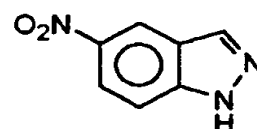
F-2



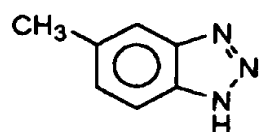
F-3



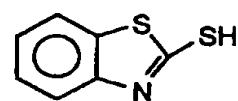
F-4



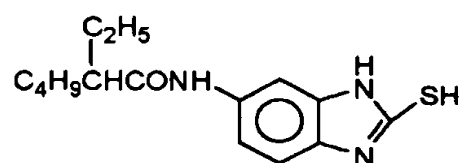
F-5



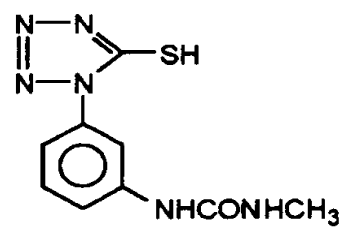
F-6



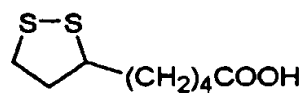
F-7



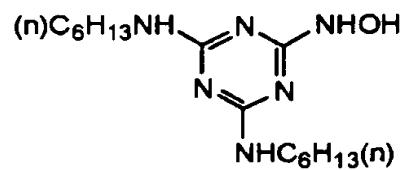
F-8



F-9



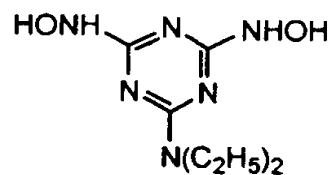
F-10



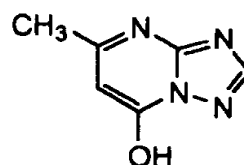
【0280】

【化 3 1】

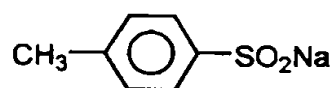
F-11



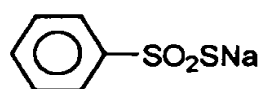
F-12



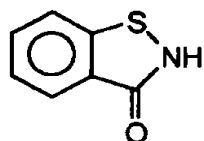
F-13



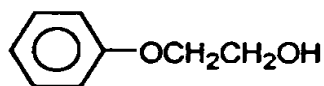
F-14



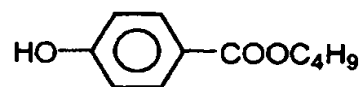
F-15



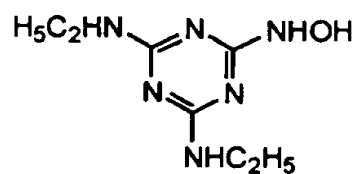
F-16



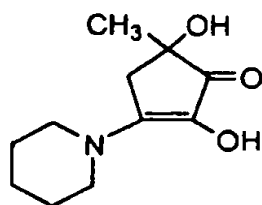
F-17



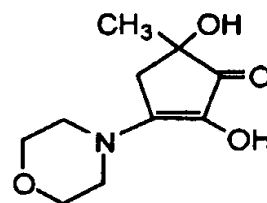
F-18



F-19



F-20



【0281】

第4層に用いる乳剤を乳剤s、t、u、vに変更して試料No202、203、204、205を各々作成した。これらの試料を40℃、相対湿度70%の条

件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0282】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5 L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5 L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5 L
水 洗	30秒	38.0℃	17 mL	3 L
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0℃	15 mL	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0℃		

* 補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）。

【0283】

安定液及び定着液は（2）から（1）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（2）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0284】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス (2-スル		
ホナートエチル) ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3,		
3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-		
(β-ヒドロキシエチル) アミノ]		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18。

【0285】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二		
鉄アンモニウム-水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1.0 L	1.0 L

pH [アンモニア水で調整] 4.6 4.0。

【0286】

(定着(1)タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95(容量比)混合液

(pH 6.8)。

【0287】

(定着(2))

	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240 mL	720 mL
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45。

【0288】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/Lと硫酸ナトリウム150 mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0289】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム 0.03

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル 0.2

(平均重合度10)

1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム 0.10

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0. 0 5
1, 2, 4 - トリアゾール	1. 3
1, 4 - ビス (1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イルメチル) ピペラジン	0. 7 5
水を加えて	1. 0 L
p H	8. 5。

【 0 2 9 0 】

結果を表 7 に示す。

【 0 2 9 1 】

【表 7】

表 7

乳剤 No.	円相当径 (μm) 変動係数 (%)	厚み (μm) 変動係数 (%)	7 μm 外比 変動係数 (%)	平板度	双晶面間隔 (μm) 変動係数 (%)	平板粒子が 全投影面積に 占める割合 (%)	側面に 対する (100)面 比率(%)	含量 ($\text{wt}\%$) 変動係数 (%)	Cl 含量 ($\text{wt}\%$)	表面 含量 ($\text{wt}\%$)
Em-A	1.98 23	0.198 28	10 35	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
Em-B	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	93	22	11 16	0	3.6
Em-C	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	93	18	4 8	1	1.8
Em-D	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
Em-E	2.02 31	0.101 19	20 42	198	0.013 33	99	20	7 7	0	2.4
Em-F	1.54 26	0.077 18	20 33	260	0.013 26	99	23	7 7	0	2.5
Em-G	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
Em-H	0.44 16	0.22 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1
Em-I	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1
Em-J	1.83 18	0.122 20	15 22	123	0.012 19	98	23	5 6	1	1.8
Em-K	1.09 16	0.156 18	7 19	45	0.013 16	99	22	3 7	0	2.7
Em-L	0.84 17	0.120 18	7 19	58	0.013 16	99	25	3 7	0	2.7
Em-M	1.83 18	0.122 20	15 22	123	0.012 19	98	23	5 6	1	1.8

【0292】

表 7 から明らかなように、本発明の乳剤を用いることにより感度が高く階調の
硬い感材を得ることができることが判る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態において用いる攪拌装置の概略の構成を示す断面図である。

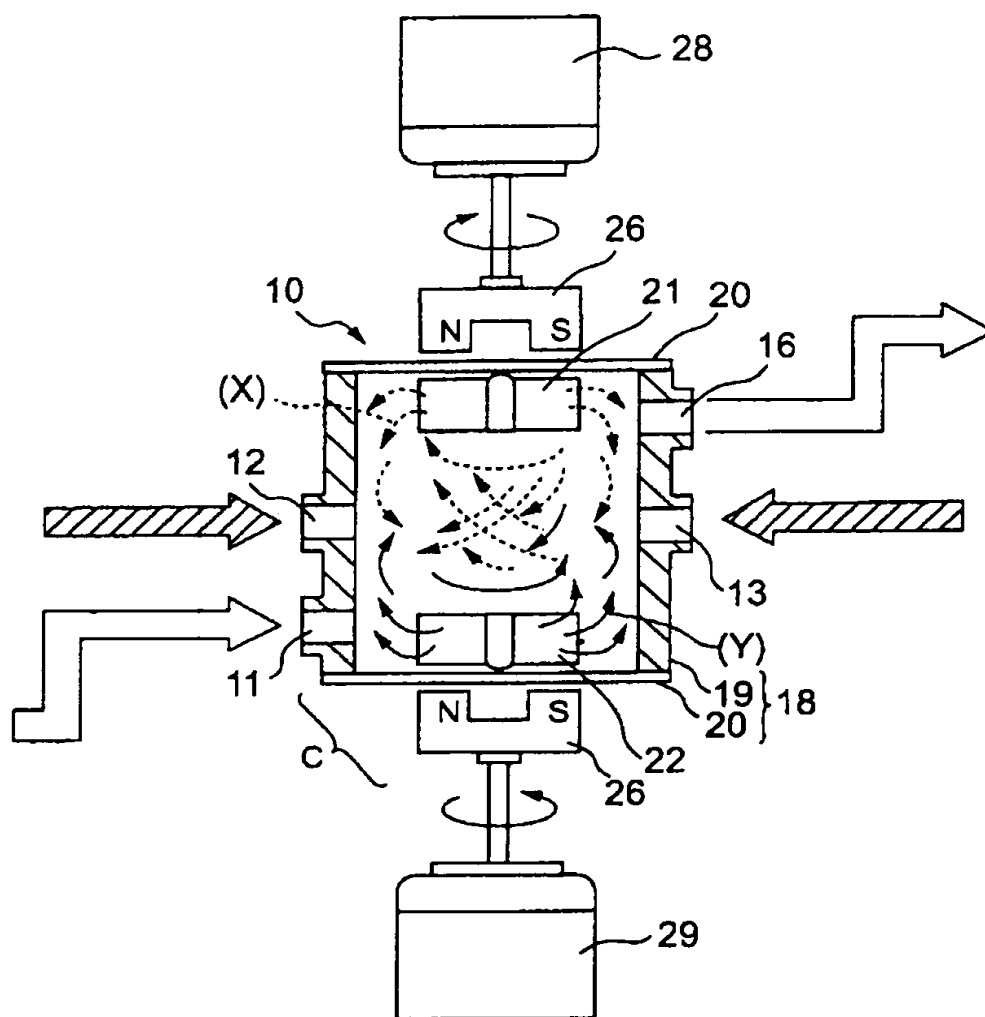
【符号の説明】

- 1 0 攪拌装置
- 1 1、1 2、1 3 液供給口
- 1 6 液排出口
- 1 8 攪拌槽
- 1 9 槽本体
- 2 0 シールプレート
- 2 1、2 2 攪拌羽根
- 2 6 外部磁石
- 2 8、2 9 モータ

【書類名】

図面

【図 1】



- | | |
|------------|---------|
| 10 | 攪拌装置 |
| 11, 12, 13 | 液供給口 |
| 16 | 液排出口 |
| 18 | 攪拌槽 |
| 19 | 槽本体 |
| 20 | シールプレート |
| 21, 22 | 攪拌羽根 |
| 26 | 外部磁石 |
| 28, 29 | モータ |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 かぶりが低く高感度で、現像進行が早く階調が硬い、ハロゲン化銀写真乳剤及びそのような乳剤を用いた写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 (111) 面を主表面とする沃塩臭化銀平板粒子を含有し、その全投影面積の70%以上が下記(i)から(iv)を満たす粒子で占められているハロゲン化銀写真乳剤。

(i) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形平板粒子

(ii) 六角形の少なくとも一つの頂点部に塩化銀含量が5モル%以上25モル%以下のエピタキシャル接合部を有する

(iii) 塩化銀含量が0.5モル%以上6モル%以下

(iv) 沃化銀含量が0.5モル%以上10モル%以下

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社